

**CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES EFFETS D'UNE
IRRADIATION AUX ÉLECTRONS SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES
ET DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE DU GaAs**

par

CHEDLY REJEB

mémoire présenté au Département de physique en vue de l'obtention du grade de
maître ès sciences (M. Sc.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 1993



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-40617-2

À HÉDI et MABROUKA

Mes très chers parents, c'est grâce à vous que j'ai accompli et j'accomplirai toujours mes tâches avec art et noblesse les plus parfaits possibles. Votre présence dans ma vie ne me laissera jamais me sentir comme un homme sans aucune ressource et que nulle âme ne viendra à son secours . Vous avez su m'aimer et m'apprendre à aimer. Vous m'avez beaucoup donné et vous m'avez transmis la magnanimité. Vous êtes ma légende de bravoure et de diplomatie. Pour vous exprimer ma gratitude, je ne trouve pas de mots autres que je vous aime. A toi papa, à toi maman je dédie cette modeste symphonie.

SOMMAIRE

Nous avons exposé des échantillons d'arséniure de gallium à des irradiations aux électrons (7 MeV). Les doses utilisées variaient de 10^{10} jusqu'à 6×10^{15} e⁻/cm². Nos échantillons, épitaxiés par déposition chimique en phase vapeur de métaux organiques (MOCVD), n'étaient pas intentionnellement dopés. Ces échantillons étaient caractérisés par effet Hall qui donna une concentration nette de porteurs ($N_D - N_A$) fluctuant entre 10^{15} et 2×10^{15} cm⁻³ à $T = 300$ K. Par photoluminescence, effet Hall et DLTS (abréviation de l'Américain "Deep Level Transient Spectroscopy") nous avons procédé à la caractérisation des défauts présents dans chaque échantillon avant et après l'irradiation.

D'une part, la mobilité de Hall et la résistivité de chaque échantillon ont été mesurées en fonction de la température. Un lissage des courbes de données nous a permis de préciser l'énergie d'activation et la densité de chaque niveau d'impureté (peu profonde) ainsi que leur évolution avec la dose d'irradiation. D'autre part, la DLTS nous a permis de sonder des niveaux moyennement profonds et profonds et de suivre les variations de leur concentration et leur position dans le gap avec les diverses doses utilisées. Par cette technique nous avons identifié les défauts présents dans le GaAs avant l'irradiation; il s'agit de EL2, EL12 et EL14 de concentrations respectives de $\sim 4 \times 10^{13}$, $\sim 10^{14}$ et $\sim 4 \times 10^{13}$ e/cm². EL6 est un défaut créé par l'irradiation dont la concentration devenait observable à partir de 10^{12} e/cm²; son taux d'injection était de ~ 0.3 cm⁻¹. Par ailleurs, nous avons déterminé les taux d'injection

des autres défauts et eu une estimation de leur section efficace de capture. Par photoluminescence (PL) nous avons observé les transitions optiques correspondant aux excitons libres et liés (FE et BE), aux traces de carbone (C) et de zinc (Zn) et les transitions assistées par des phonons associées à ces deux derniers. **Aux fortes doses** (i.e. plus grandes que 10^{13} e/cm²), nous avons noté que: les signaux PL, les temps de vie, la concentration des porteurs libres et la mobilité diminuent. Ce résultat était prévisible. Par contre, **à certaines faibles et moyennes doses** (i.e. inférieures à 10^{13} e/cm²) nous avons observé: **i)** une légère augmentation de la densité de porteurs accompagnée d'une augmentation de la mobilité aux basses températures (autour et plus bas que 80 K); **ii)** une augmentation des signaux PL et **iii)** une tendance nette de disparition d'un niveau profond (EL12). Il semble alors qu'une faible dose de radiation améliore la qualité de l'échantillon en corrigeant certains défauts existants. Par ailleurs, il semble que le caractère résistif des échantillons fortement irradiés n'est pas contrôlé par EL2 seul. En effet, aux plus fortes fluences, les échantillons étaient devenus 100 fois plus résistifs tandis que la concentration de EL2 ainsi que sa position dans le gap sont non-affectées, et ce, pour toutes les doses utilisées.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, M. Cosmo Carlone, qui a supervisé ce travail, pour l'enthousiasme et le dynamisme qu'il a su si bien me transmettre tout au long de cette maîtrise et pour m'avoir aidé et conseillé constamment avec disponibilité. Il eut été difficile de la mener à bien sans le soutien financier fourni par mon directeur, par le Centre de Recherche en Physique du Solide (C.R.P.S.) et par le Ministère de la Défense du Canada; que tous ces intervenants trouvent, ici, l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie vivement M. Marcel Aubin et M. Cétin Aktik (Université de Sherbrooke) d'avoir bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire et me permettre ainsi d'apprécier leurs qualités scientifiques et humaines. Je voudrais, ici, leur témoigner toute ma gratitude pour avoir patiemment guidé mes premiers pas de chercheur.

Un sincère merci à M. Martin Parenteau, pour ses programmes de modélisation et pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues et avec qui il m'a été très agréable de travailler. Mes fraternelles remerciements vont également à M. Hassan Ghamlouch qui a su apporter une grande contribution à ce travail. Que toutes celles et tous ceux qui ont été mes camarades pendant deux ans, et particulièrement ceux avec qui j'ai partagé le même bureau, soient remerciés pour la bonne ambiance qu'il ont su créer.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
 INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE I: RÉSEAU DU GaAs. CERTAINS TYPES DE DÉFAUTS.	 8
 I.1. Le réseau de GaAs	 8
I.2. Les défauts dans les cristaux	8
I.3. Migration des défauts	9
I.4. Phénoménologie des collisions entre les électrons d'irradiation et le atomes du réseau	11
I.5. Cascade de déplacements	13
 CHAPITRE II: PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES. STATISTIQUES DES NIVEAUX PROFONDS	 15
 II.1. Propriétés électriques	 15
II.1.1. Distribution des porteurs entre les bandes et les défauts	16
II.1.2. Compensation	16
II.1.3. Diffusion des porteurs - Mobilité	18
II.1.3.1. Section efficace de diffusion	18
II.1.3.2. Diffusion par des centres chargés	19

II.1.3.3.	Diffusion par des paires défauts	20
II.1.3.4.	Diffusion par des défauts neutres	20
II.1.3.5.	Diffusion par les phonons acoustiques	22
II.1.3.6.	Diffusion par les phonons optiques polaires	22
II.2.	Émission et recombinaison des porteurs	
	Statistiques des niveaux profonds	23
II.2.1.	Cinétique des défauts. Taux d'émission et de recombinaison	23
II.2.2.	Centres de piégeage et de recombinaison	24
II.3.	Statistiques des niveaux profonds	26
II.3.1.	Évolution temporelle de la densité des centres profonds occupés par des porteurs	26
II.3.2.	Lien entre la concentration de porteurs piégés par le niveau profond et la capacité de la diode Schottky	28
II.4.	Quelques notions d'optique	30
II.4.1.	Généralités	30
II.4.2.	Photoluminescence	31
II.4.3.	Recombinaison non radiative d'Auger	33
CHAPITRE III:	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	35
III.1.	Mesures par effet Hall	35
III.1.1.	Méthode de Van Der Pauw	37
III.1.2.	Préparation des échantillons	40
III.1.3.	Montage	41
III.2.	La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS)	43
III.2.1.	Mesures transitoires	43
III.2.2.	Principe de l'observation expérimentale des taux d'émission	45
III.2.3.	Préparation des échantillons	48

III.2.4.	Appareillage	49
III.3.	La photoluminescence	51
III.3.1.	Principe expérimental	51
III.3.2.	Préparation des échantillons	52
III.3.3.	Dispositif expérimental	52
CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION		54
IV.1.	Résultats et interprétation des mesures par effet Hall	54
IV.1.1.	Variation de la densité de porteurs en fonction de la fluences d'irradiation	54
IV.1.2.	Variation de la mobilité en fonction de la dose	61
IV.2.	Résultats et interprétation des mesures par DLTS	65
IV.2.1.	Résultats de l'avant et de l'après irradiation aux électrons Variation de la densité des pièges avec la fluance	65
IV.2.2.	Nature de EL2	75
IV.3.	Résultats et interprétation des mesures par photoluminescence	75
CHAPITRE V: CONCLUSION		86
ANNEXE A : Énergie d'activation. Section efficace de capture		89
BIBLIOGRAPHIE		92

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I-1: Migration des défauts. (a) et (b) mécanisme des interstitiels
(c) mécanisme d'échange. (d) mécanisme de boucle fermée.
(e) mécanisme faisant intervenir une lacune 10
- Figure I-2: Collision élastique entre un électron (q^-) et un noyau
d'un atome du réseau de charge Zq^+ 12
- Figure I-3: Énergie maximale communiquée aux atomes de Ga et de As
en fonction de celle des électrons incidents 14

CHAPITRE II

- Figure II-1: Représentation des processus d'émission (e) et de capture (k)
d'électrons (n) et de trous (p) entre un niveau E_T et les
bandes de conduction et de valence. $k_n = C_n n$ et $k_p = C_p p$ 24
- Figure II-2: Définition et illustration des centres de piégeage,
de génération et de recombinaison. $k_n = C_n n$ et $k_p = C_p p$ 25
- Figure II-3: Une diode Schottky (a) non polarisée, (b) polarisation
inverse à $t = 0$, polarisation inverse (c) $t \rightarrow \infty$ 29
- Figure II-4 : (a) La polarisation inverse est sous forme d'impulsions
de courte durée, (b) Variation correspondante de la capacité
transitoire 29
- Figure II-5: Représentation du processus d'Auger, i.e. de la recombinaison
avec excitation d'un électron (a), ou d'un trou (b) 33

CHAPITRE III

- Figure III-1: Valeurs expérimentales de r_H pour $B = 0.8$ T 37
- Figure III-2: Configuration de mesure de la résistivité 39
- Figure III-3: Configuration de mesure du coefficient de Hall 39

Figure III-4:	(a) Échantillon de GaAs (1x1 cm environ) avec 4 contacts Au-Ge, (b) Porte-échantillon et les bornes pour les contacts électriques	40
Figure III-5:	Schéma complet du montage pour la méthode de VDP permettant la mesure de la résistivité et du coefficient de Hall	42
Figure III-6:	Implantation de la fenêtre temporelle $[t_1, t_2]$ pour le système DLTS	46
Figure III-7:	Balayages en température correspondant à des fenêtres temporelles différentes. Chaque pic indique le maximum du taux d'émission	48
Figure III-8:	Courbes d'Arrhenius et signatures des pièges	49
Figure III-9:	Diodes Schottky réalisées sur un échantillon de GaAs	50
Figure III-10:	Schéma de l'appareillage DLTS	51
Figure III-11:	Schéma complet du montage de photoluminescence	53

CHAPITRE IV

Figure IV-1:	Variaition de la densité de porteurs en fonction de la température et en fonction de la fluance	56
Figure IV-2:	Observation de trois niveaux donneurs	58
Figure IV-3:	Évolution de la mobilité versus la température et versus la fluance	62
Figure IV-4:	Variation du niveau de Fermi avec la température et avec la fluance	65
Figure IV-5:	Signal DLTS montrant la variation des concentrations de chacun des niveaux avec la fluance	67
Figure IV-6:	Défauts rapportés entre BC et BV. Identité lorsque connue	70
Figure IV-7:	Variation de la concentration de EL2 versus la fluance	73
Figure IV-8:	Variation de la concentration de EL12 versus la fluance	73

Figure IV-9: Variation des concentrations de EL6 et EL14 versus la fluance	74
Figure IV-10: Variation de la résistivité versus la fluance (des mesures par effet Hall)	74
Figure IV-11: Intensité PL versus la fluance	77
Figure IV-12: Ecart-type des gaussiennes associées au FE versus la fluance	78
Figure IV-13: Ecart-type des gaussiennes associées au BE versus la fluance	80
Figure IV-14: Ecart-type des gaussiennes associées au C versus la fluance	83
Figure IV-15: Ecart-type des gaussiennes associées au Zn versus la fluance	83
Figure IV-16: Variation de $(I_{BE} + I_{FE})$ versus la fluance	84
Figure IV-17: Variation de $(I_C + I_{Zn})$ versus la fluance	84
Figure IV-18: Variation du rapport $(I_C + I_{Zn})/(I_{BE} + I_{FE})$ versus la fluance	85

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE IV

Tableau IV-1:	Énergie d'activation ainsi que les concentrations associées aux trois niveaux donneurs	58
Tableau IV-2:	Variation de $N_{Ds} - N_A$ avec la fluance	60
Tableau IV-3:	Résumé des positions en meV des divers défauts observés et leur section efficace apparente	68

INTRODUCTION

Tous les semiconducteurs contiennent des impuretés. Certaines d'entre elles sont intentionnellement introduites comme: dopants (peu profonds), centres de recombinaison (profonds) pour augmenter la résistivité des substrats ou pour réduire le temps de commutation (de vie) dans certaines diodes. Plusieurs autres impuretés sont involontairement incorporées lors de la croissance des cristaux et les étapes de traitement. Ces défauts, involontairement incorporés, interagissent avec les porteurs libres et contrôlent les propriétés électroniques des semiconducteurs. Alors, même si leur concentration est faible devant celle des porteurs libres, leurs effets sont non négligeables. Remarquons que les techniques qui nous permettent d'étudier les défauts constituent l'un des sujets courants dans la physique des semiconducteurs. Maintenant, la théorie est capable de prédire qualitativement les positions des niveaux d'énergie associés aux défauts simples tels que les lacunes et les impuretés ¹. Cependant, beaucoup reste à faire pour que cette théorie rende compte quantitativement de la distorsion et la relaxation du réseau autour des défauts. Ce mémoire étudie les défauts du type résiduels dans l'arséniure de gallium.

L'arséniure de gallium (GaAs) est un semiconducteur dont le minimum de la bande de conduction est au point Γ et le gap est de 1520 meV à 4.2 K ². Ce matériau est d'une importance technologique. En effet, les propriétés particulières de sa structure de bande (possibilité de l'effet Gunn) et la mise au point de transistors à effet de champ à grille Schottky (MESFET) résument la disposition du GaAs pour le développement de composants

à porteurs majoritaires dans les circuits analogiques très rapides. Dans le domaine des composants opto-électroniques, on utilise surtout les propriétés de sa structure de bande (gap direct) et celles de ses composés ternaires et quaternaires (GaAlAs, GaAsP, GaInAs et GaInAsP). Ainsi, le développement de la technologie de fibres optiques à faible perte et la maîtrise de l'élaboration de GaAs ont abouti à la réalisation d'ensembles de télécommunications optiques utilisant des émetteurs lasers à semiconducteur GaAs et GaAlAs. Un autre atout très important de ce matériau est la possibilité de l'obtenir sous forme semi-isolant; cet état de résistivité élevée est particulièrement favorable pour le développement d'une véritable technologie planaire de circuits intégrés sur GaAs.

Revenons aux impuretés dans ce matériau, car l'existence de certains défauts dans sa bande interdite peut limiter son usage dans les dispositifs de haute vitesse. Dans ce matériau, les défauts ponctuels élémentaires sont les lacunes (V_{As} ou V_{Ga}), les interstitiels (As_i ou Ga_i) et les antisites (As_{Ga} ou Ga_{As}). Des combinaisons de ces défauts conduisent à d'autres plus complexes.

Dans le but de tester la validité des prédictions théoriques, les expérimentateurs doivent d'abord créer ces défauts, les identifier et mesurer leurs caractéristiques. D'un point de vue technologique, les défauts les plus intéressants sont ceux créés par les diverses contraintes thermiques ou mécaniques rencontrées lors de la fabrication des composants électroniques. Par ailleurs, à cette température de préparation ou de croissance, les défauts

intrinsèques sont déjà mobiles. Par conséquent, les défauts résultants peuvent être des complexes formés par les défauts du réseau et les impuretés atomiques.

En dépit des nombreuses études faites sur les III-V jusqu'à présent, très peu de défauts simples ou complexes sont fermement identifiés. La raison de ceci est qu'une identification directe n'est possible qu'avec la résonance paramagnétique électronique (EPR)³ qui est difficile à réaliser dans cette famille de matériaux. Ceci est largement dû au fait que les interactions hyperfines ne peuvent être résolues car tous les isotopes possèdent le même spin nucléaire, $\frac{3}{2}$ (les abondances: ⁷⁵As 100%, ⁶⁹Ga 60% et ⁷¹Ga 40%) et les largeurs des raies sont grandes comparativement à la levée de dégénérescence (splitting) superfines. Les autres techniques optiques telles que l'absorption dans l'infrarouge (IR) sur des modes vibrationnels localisés⁴ ou la luminescence⁵ ne sont pas parfaitement adaptées aux défauts induits par irradiation. La luminescence est un outil assez puissant dans la détection et l'identification des impuretés peu profondes, mais son efficacité décroît rapidement dès que des niveaux profonds sont introduits; ces derniers agissent très souvent comme des centres de recombinaisons non radiatives. Quant à l'absorption IR, elle donne de larges bandes plutôt que des raies fines à cause du fort couplage électron-réseau associé aux niveaux profonds dans l'arséniure de gallium⁶. Ainsi, afin d'étudier et d'identifier les niveaux, les expérimentateurs utilisent surtout des moyens indirects dans lesquels les techniques spectroscopiques déterminent le comportement des défauts versus certains paramètres. La

dépendance de la concentration des défauts vis-à-vis les paramètres caractérisant: i) le matériau (nature du dopant, concentration de porteurs libres, composition, etc...), ii) l'irradiation (énergie, température pendant l'irradiation, orientation des rayons irradiants par rapport aux directions cristallographiques, etc...), et iii) le recuit (températures, états de charge des défauts, injection de porteurs minoritaires, etc...) fournit des informations qui regardées ensemble avec les prédictions théoriques permettent l'identification des défauts. L'irradiation, spécialement l'irradiation aux électrons, est un moyen facile pour introduire des défauts simples (i.e. des lacunes ou des interstitiels) d'une manière contrôlée.

Les articles de Pons et Bourgoin ⁷ et Bourgoin et al ⁸ constituent des revues relativement récentes des effets de l'irradiation sur du GaAs. Il est connu ⁹ qu'une irradiation, aux électrons par exemple, crée des niveaux donneurs appelés E1 à E5 dont les énergies d'activation se situent entre 40 et 900 meV au-dessous du minimum de la bande de conduction et deux niveaux accepteurs H0 et H1 au-dessus du sommet de la bande de valence. En général, ces défauts conduisent à une diminution de concentration de porteurs qui peut être décrite en terme de taux de réduction de porteurs $\Delta n/\phi$ (où ϕ est la dose d'irradiation) qui selon Kol'chenko ¹⁰ est indépendant de la concentration initiale et de la nature chimique du donneur. Après création de ces défauts, on peut s'attendre à une diminution de la mobilité décrite par son taux de dégradation $\Delta(1/\mu)/\Delta\phi$ et à une diminution du temps de vie τ des porteurs libres. Les auteurs qui ont étudié les deux types n et p de GaAs ont trouvé presque le même taux de réduction dans les deux cas ¹¹⁻¹³. Par ailleurs des

études ont été faites sur la dépendance de la mobilité de la dose d'irradiation ¹³⁻¹⁷. Toutes ces études ont révélé une décroissance de la mobilité avec une dose croissante d'irradiation. Cependant, il a été observé que certaines propriétés électriques des semiconducteurs peuvent s'améliorer sous l'effet des faibles fluences électroniques avant de se dégrader aux plus fortes doses ¹⁸⁻²⁸. En effet, il a été rapporté que la mobilité ^{18,27}, la durée de vie des porteurs minoritaires ²¹⁻²³, et la concentration des porteurs libres ^{27,28} peuvent augmenter sous l'effet de faibles fluences. Aukermann et Graft ¹⁸ n'ont ni donné une explication ni continué l'investigation du phénomène. D'autre part, travaillant sur des diodes en Si et GaAs irradiés avec des rayons γ , Bolotov et al ²⁹ ont rapporté une augmentation dans le temps de vie des porteurs minoritaires sous l'influence de faibles fluences de rayonnement γ . Enfin, Borkovskaya et al ²³ ont montré que ce phénomène est possible dans des diodes de GaAs irradié aux électrons.

Le but de notre travail était de contribuer à la caractérisation des défauts induits par l'irradiation aux électrons sur du GaAs. Nous avons observé attentivement les effets de cette irradiation sur les propriétés optiques et de transport du GaAs. Nous nous étions surtout intéressés à examiner les effets des faibles fluences (de 10^{10} à 10^{13} e⁻/cm²) et à basse température; chose qui n'est que très peu investiguée. Pour ce faire, nous avons utilisé des moyens optiques et électriques. Les études faites dans ce travail se basent essentiellement sur des mesures réalisées par : spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS), photoluminescence (PL) et effet Hall. La DLTS est une technique capable d'identifier

indirectement les défauts. Elle permet l'observation de plusieurs niveaux profonds dans le même échantillon ³⁰. L'importance de la DLTS est dans l'identification des pics reliés aux centres profonds donneurs ou accepteurs dans le cristal. En utilisant l'effet Hall, nous avons pu déterminer la densité de porteurs libres pour en déduire celles des impuretés et les énergies d'activation associées. Pour ce faire, nous avons effectué un lissage des courbes $n(T)$ (la densité des porteurs libres en fonction de la température).

Dans le chapitre I, nous parlerons de façon très succincte des divers types de défauts (surtout usuels), du réseau de GaAs, de la phénoménologie de collision entre les électrons d'irradiation et les atomes du réseau. En vu d'obtenir des informations sur les défauts, nous rappellerons dans le chapitre II les interactions entre les porteurs chargés (électrons et trous) des bandes de conduction et de valence respectivement et ceux localisés sur les défauts. Nous parlerons également de certaines propriétés électriques et nous mettrons en évidence la manière expérimentale d'exploitation de la théorie. Nous aborderons brièvement les statistiques des niveaux profonds et les taux d'émission et de recombinaison des porteurs qui constituent la théorie de base ayant permis la conception et la réalisation des systèmes DLTS. Quant aux informations (sur les défauts) qu'on peut recueillir à travers les interactions entre les photons et les électrons d'un semiconducteur, elles seront rappelées dans le cadre général des propriétés optiques dans ce même chapitre. Le troisième chapitre traitera des techniques expérimentales utilisées. L'interprétation des résultats sera exposée au chapitre IV. Dans ce chapitre, nous récapitulerons les résultats obtenus par les trois techniques expérimentales tout

en essayant de trouver les éventuels liens. La conclusion apparaîtra dans le chapitre V. Enfin, si la section efficace de capture dépendait de la température, l'énergie d'activation qu'on déterminerait ne serait qu'approximative. Cette question, ainsi que d'autres complications seront discutées à l'annexe A.

CHAPITRE I

RÉSEAU DU GaAs.

CERTAINS TYPES DE DÉFAUTS

Étant donné que le travail entrepris consiste à étudier les effets de l'irradiation aux électrons sur l'arséniure de gallium (GaAs), nous avons jugé bon de rappeler brièvement le réseau de GaAs et sa structure de bande. Par ailleurs, nous parlerons dans les sections qui suivent, de façon très succincte, de certains types de défauts.

I.1 Le réseau de GaAs

En 1920, Goldschmidt ³¹ a été le premier à faire croître le GaAs. Ce composé III-V a une structure cubique à faces centrées dont la base est constituée d'un atome Ga à la position (0,0,0) et d'un atome As à ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). La structure cristalline de GaAs impose à la zone Brillouin une symétrie cubique centrée dans l'espace réciproque. Un tableau récapitulant quelques paramètres pour une cellule unité de GaAs était donné par Blakemore³².

I.2. Les défauts dans les cristaux

Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Les défauts ponctuels usuels sont, les lacunes (sites vacants) dans le réseau, les impuretés et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (les interstitiels).

Beaucoup de propriétés, d'importance considérable, des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature même du cristal. Il est manifeste que la conductivité de certains semiconducteurs est entièrement due aux impuretés dans le cristal. Par ailleurs, la couleur de nombreux cristaux doit son origine aux imperfections. La luminescence des cristaux est presque toujours liée à la présence des défauts. De plus, les propriétés mécaniques sont en général contrôlées par les défauts. À l'équilibre thermique, dans un cristal supposé parfait, un certain nombre de lacunes est toujours présent. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler que l'augmentation de l'entropie est principalement due à la présence du désordre dans le cristal. L'imperfection la plus simple est la lacune, i.e. l'absence d'un atome ou d'un ion de son site habituel. En transférant un atome de son site, à l'intérieur du cristal, à un site du réseau à la surface, on crée une lacune (défaut de Schottky). Une autre sorte de lacune est appelée: paire Frenkel. Elle consiste à transférer un atome de son site habituel dans le réseau à une position interstitielle: position normalement non occupée. Par ailleurs, d'autres types de défauts peuvent être dûs à un cisaillement dans le cristal ou à des déformations ayant lieu par glissement (d'où la dislocation-coin et la dislocation-vis). Pour de plus amples détails, le lecteur est prié de consulter la référence 33.

I.3. Migration des défauts

Il y a plusieurs mécanismes qui permettent à un défaut de se déplacer à travers le réseau cristallin. Ces mécanismes appartiennent à deux classes selon que le défaut est en

position interstitielle ou substitutionnelle. Les divers mécanismes de migration sont illustrés en deux dimensions par la figure I-1; bien sûr, dans un cristal réel, le saut a lieu dans les trois dimensions. L'identification d'un mécanisme de migration particulier est un problème difficile car on ne peut observer à l'intérieur d'un cristal le mouvement individuel des atomes lors de leur migration. La seule information qu'on obtient sur la migration d'un atome est alors indirecte.

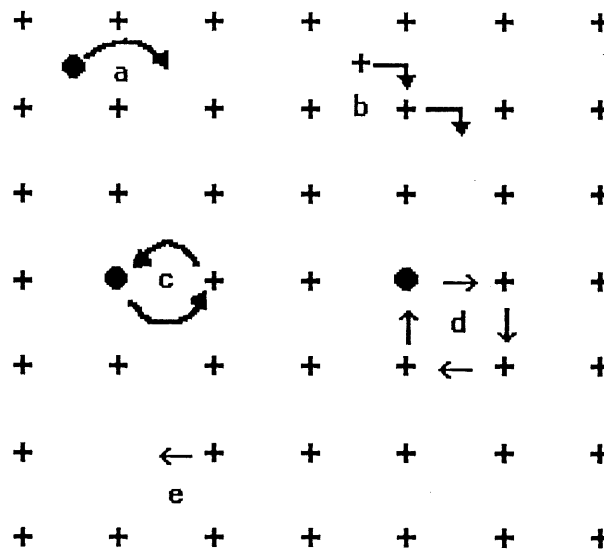


Figure I-1: Migration des défauts. (a) et (b) mécanisme des interstitiels (c) mécanisme d'échange. (d) mécanisme de boucle fermée. (e) mécanisme faisant intervenir une lacune.

I.4. Phénoménologie des collisions entre les électrons d'irradiation et les atomes du réseau

L'objet de cette section est d'évaluer les énergies maximales (T_m) transmises aux atomes de Ga et de As suite à une irradiation aux électrons. Nous dénotons par v_i et v_f les vitesses de l'électron avant et après la collision. Nous supposons que l'électron est relativiste, et que le noyau est immobile avant la collision. Nous notons par V sa vitesse après la collision. Nous verrons que l'énergie maximale qui lui est cédée est de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts, il n'est donc pas nécessaire de faire des corrections relativistes pour le noyau. Nous notons par θ et ϕ les angles de diffusion du noyau et de l'électron; voir figure I-2. Si nous désignons par M et m les masses du noyau et de l'électron respectivement, la conservation du moment cinétique s'écrit :

$$\begin{cases} m \gamma_i v_i = m \gamma_f v_f \cos\phi + MV \cos\theta \\ 0 = -m \gamma_f v_f \sin\phi + MV \sin\theta \end{cases} \quad (\text{I-1})$$

où

$$\begin{cases} \gamma_i = \left[1 - \left(\frac{v_i}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \gamma_f = \left[1 - \left(\frac{v_f}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{I-2})$$

c étant la vitesse de la lumière. La conservation de l'énergie totale s'écrit :

$$m \gamma_i c^2 = m \gamma_f c^2 + \frac{1}{2} M V^2 \quad (\text{I-3})$$

Si l'énergie de l'électron incident est de l'ordre de 1 MeV, l'énergie cédée au noyau est de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts. Nous en déduisons :

$$m \gamma_i c^2 \approx m \gamma_f c^2 \quad \text{d'où} \quad \gamma_i \approx \gamma_f = \gamma \quad \text{et} \quad v_i \approx v_f = v \quad (\text{I-4})$$

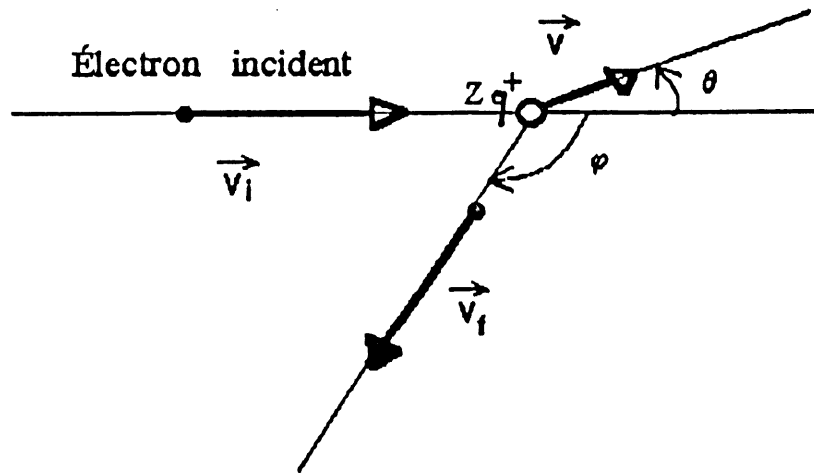


Figure I-2: Collision élastique entre un électron (e^-) et un noyau d'un atome du réseau de charge Zq^+ .

En reportant ces derniers résultats dans les équations (I-1), nous en déduisons immédiatement la relation entre θ et ϕ : $2\theta + \phi = \pi$. L'énergie cinétique T cédée au noyau s'exprime alors simplement en fonction de l'angle de diffusion de l'électron :

$$T = T_m \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (\text{I-5})$$

avec l'énergie maximale :

$$T_m = 2 \frac{m^2}{M} \gamma^2 v^2 \quad (\text{I-6})$$

qu'il est pratique d'exprimer en fonction de l'énergie d'irradiation E (énergie cinétique des électrons incidents) : $E = mc^2 (\gamma - 1)$. Nous obtenons :

$$T_m = \frac{2m}{M} E \left(\frac{E}{mc^2} + 2 \right) \quad (\text{I-7})$$

Nous avons tracé en figure I-3 l'énergie maximale T_m communiquée à un atome de gallium ou d'arsenic par un électron d'énergie cinétique E, et avec $mc^2 = 0.511 \text{ MeV}$. T_m est exprimée en eV, lorsque E est exprimée en MeV. Nous obtenons:

pour Ga : $T_m = 30.8 (E + 1,022) E \quad (\text{I-8})$

pour As : $T_m = 28.7 (E + 1,022) E.$

I.5. Cascade de déplacements

Le nombre de déplacements produits par une seule collision primaire peut être assez élevé. Une cascade de déplacements consiste en une région qui contient une grande concentration de lacunes entourée par une région d'interstitiels. Bien évidemment, à cause du fait que l'énergie transmise à un atome est très grande comparativement à une certaine

énergie seuil permettant son déplacement, la probabilité de déplacer deux atomes ou plus est élevée, alors le coeur de la cascade peut contenir des "double-lacunes" ou "triple-lacunes", etc. Généralement, l'irradiation est effectuée à une température au dessus de laquelle les interstitiels et/ou les lacunes sont mobiles. Par conséquent, après irradiation, les interstitiels disparaissent et le noyau de la cascade est entouré de défauts ponctuels provenant de l'association d'impuretés et de lacunes alors que son intérieur est composé d'amas de lacunes.

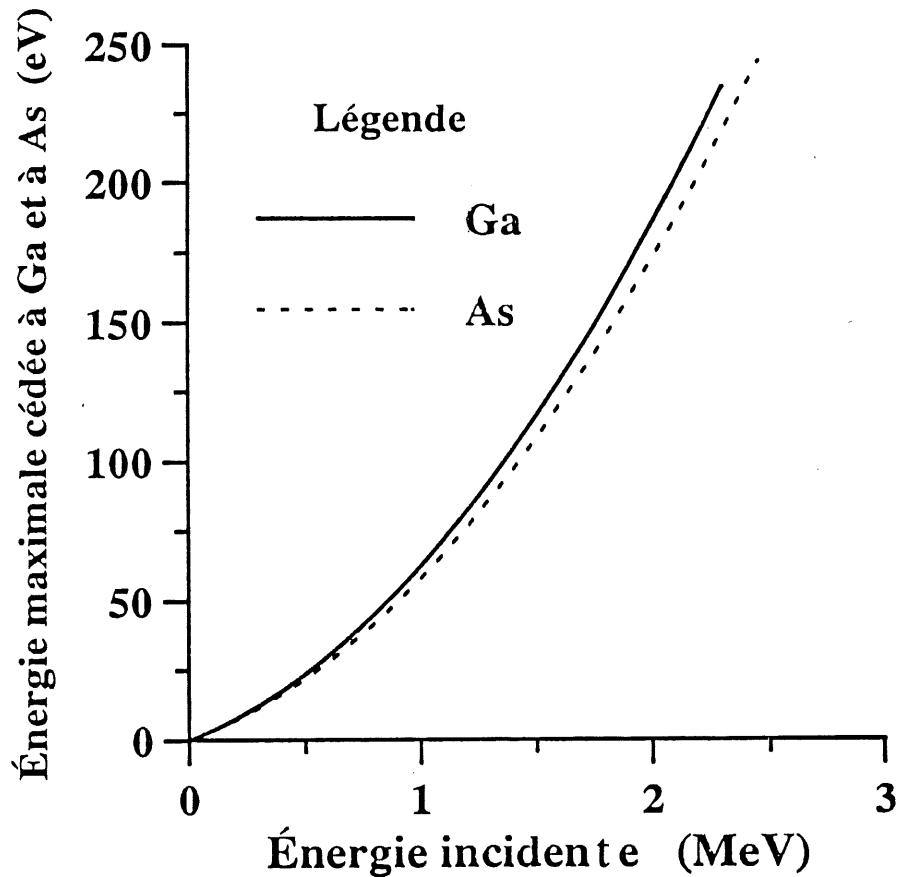


Figure I-3: Énergie maximale communiquée aux atomes de Ga et de As en fonction de celle des électrons incidents.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES STATISTIQUES DES NIVEAUX PROFONDS

II.1. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

L'étude des interactions entre les porteurs chargés (électrons et trous) qui sont dans les bandes de conduction et de valence respectivement, et ceux localisés sur les défauts nous permet d'obtenir des informations sur les défauts. Ces informations seront déduites à partir du comportement des porteurs libres. Dans un semiconducteur, les porteurs disponibles à une température donnée sont distribués entre les bandes et les sites des défauts. À l'équilibre thermique, la distribution des porteurs est atteinte à travers l'émission et le piégeage de porteurs entre les bandes et les niveaux associés aux défauts. L'évolution de la concentration des porteurs libres avec la température nous donne (dans les cas simples) la concentration des défauts et les niveaux d'énergie associés, c'est-à-dire leurs positions dans le gap. Par ailleurs, la transition électronique entre un défaut d'énergie E_T ($E_v < E_T < E_c$ où E_c est l'énergie de la bande de conduction et E_v celle de la bande de valence) et les bandes nous permet la détermination de la probabilité d'occupation de ce défaut par un porteur. La mesure expérimentale de la variation de la section efficace avec la température^{34,35} apparaît comme un outil assez puissant permettant d'avoir un aperçu de l'interaction défaut-phonons et conséquemment, de la distorsion inhérente du réseau autour du défaut³⁶⁻⁴¹.

II.1.1. Distribution des porteurs entre les bandes et les défauts.

Nous considérons maintenant le cas d'un semiconducteur contenant des défauts électriquement actifs qui introduisent des niveaux d'énergie E_T dans le gap. La probabilité $P_e(E_C-E_D)$ pour que n'importe lequel d'un ensemble de donneurs avec un état fondamental d'énergie (E_C-E_D) ait gardé son électron de liaison est donnée par:

$$P_e(E_C-E_D) = \frac{1}{1 + g^{-1} \exp\left(\frac{E_C-E_D-E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II-1})$$

où E_C-E_D est l'énergie d'activation du donneur, E_F est l'énergie de Fermi, g est un facteur de dégénérescence, K est la constante de Boltzman et T est la température.

II.1.2. Compensation

À l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Fermi est appropriée pour une description de tous les états électroniques dans le cristal, que ceux-ci soient localisés ou non-localisés. Ce qui se passe, bien sûr, est que n'importe quel niveau donneur avec une énergie caractéristique relativement élevée se videra, dans n'importe quel niveau accepteur situé à une énergie inférieure dans le gap. Les états accepteurs compensent (partiellement ou totalement) les états donneurs. La condition de neutralité à l'équilibre est:

$$n - p = \sum_j N_{Dj} \left[1 - P_e(E_{Dj}) \right] - \sum_k N_{Ak} P_e(E_{Ak}) \quad (\text{II-2})$$

où

n et p sont les densités totales des électrons et des trous,

N_{Dj} est la densité des électrons dans le j^{e} niveau donneur ($T = 0 \text{ K}$),

$Pe(E_{Dj})$ est la probabilité d'avoir gardé un électron sur le niveau donneur,

$Pe(E_{Ak})$ est la probabilité pour qu'un état accepteur soit ionisé,

et N_{Ak} est la densité de trous dans le k^{e} niveau accepteur.

Cas de deux niveaux autres que ceux peu profonds

L'équation (II-2) devient:

$$n = N_{D1} \left[1 - P_e(E_{D1}) \right] + N_{D2} \left[1 - P_e(E_{D2}) \right] + N_{Ds} - N_A \quad (\text{II-3})$$

Nous avons négligé dans cette équation la densité des trous p . En utilisant l'équation (II-1),

l'égalité (II-3) devient :

$$n = N_{D1} \left[1 + g^{-1} \exp \left(\frac{E_F + E_{D1}}{K T} \right) \right]^{-1} + N_{D2} \left[1 + g^{-1} \exp \left(\frac{E_F + E_{D2}}{K T} \right) \right]^{-1} + N_{Ds} - N_A \quad (\text{II-4})$$

où N_{Ds} est la densité de tous les niveaux donneurs qui sont très près de la bande de conduction ⁴².

II.1.3. Diffusion des porteurs. Mobilité.

Les interactions des porteurs libres avec les défauts ponctuels sont à l'origine de deux phénomènes différents : **i) diffusion** : le porteur est diffusé d'un état de Bloch à un autre (les 2 en propagation); **ii) capture** : l'état final est localisé au site du défaut, avec une fonction d'onde exponentiellement décroissante, alors que l'état initial était en propagation.

La diffusion due aux dislocations, calculée par Dexter et Seitz ⁴³, n'est pas considérée ici. La mobilité résultante de ce type de diffusion varie de façon proportionnelle à T et inversement proportionnelle à la concentration des dislocations.

II.1.3.1. Section efficace de diffusion

Considérons un volume V fini, contenant des centres de diffusion (ou de capture) de densité N qu'on bombarde avec un flux constant de particules J (nombre de particules par unité de surface et par unité de temps). Le nombre n de porteurs diffusés (ou capturés) par unité de temps étant proportionnel à J et au produit NV simultanément, nous pouvons alors écrire :

$$n = \sigma N V J \quad (\text{II-5})$$

Le coefficient σ a les dimensions d'une surface, il est défini comme section efficace de capture. C'est la surface dans laquelle chaque centre diffuse (ou capture) des porteurs libres.

II.1.3.2. Diffusion par des centres chargés.

D'une façon plus générale, la section efficace σ doit être obtenue par intégration de la section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ à travers un angle solide

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \quad (\text{II-6})$$

on calcule ^{44,45} alors l'expression suivante :

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{II-7})$$

L'expression finale de la mobilité $\mu = q \langle \tau \rangle / m^*$ est alors :

$$\mu = \frac{8\sqrt{2}}{(m^*)^{1/2}} \frac{\epsilon^2}{N Z^2 q^3} \left(\frac{KT}{\pi} \right)^{3/2} \left\{ \text{Log} \left[1 + \left(\frac{3 \epsilon KT}{Z q^2 N^{1/3}} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \quad (\text{II-8})$$

où m^* , ϵ et Zq représentent la masse effective de l'électron, la permittivité du milieu et la charge du noyau respectivement. Pour des basses températures (au dessous de 80 K), ce mécanisme est dominant dans les semiconducteurs composés. La dépendance, en température, du facteur logarithmique est négligeable devant $(KT)^{3/2}$. Alors μ est proportionnelle à $T^{3/2}$.

II.1.3.3. Diffusion par des paires de défauts.

Dans le cas d'une paire de défauts, le champ coulombien est fortement réduit. Les paires de défauts diffusent moins les porteurs que les défauts chargés isolés. La mobilité est alors plus élevée, son expression est obtenue en remplaçant le champ coulombien par un autre de dipôle ⁴⁶. La diffusion par dipôles a été traitée par Boardman ⁴⁷. Le résultat pour un dipôle de distance R est :

$$\mu = \frac{2^{1/2} \hbar^2 (4\pi \epsilon)^2 (K T)^{1/2}}{\pi^{3/2} q^2 m^{*3/2} N R^2} f(x) \quad (\text{II-9})$$

où $f(x)$ est la fonction

$$f(x) = \left[2 \left(\frac{1+x}{1+2x} \right) - \frac{1}{x} \text{Log}(1+2x) \right]^1 \quad (\text{II-10})$$

avec

$$x = \frac{8 m^* \epsilon (K T)^2}{\hbar^2 q^2 n} \quad (\text{II-11})$$

n étant la concentration des porteurs libres.

II.1.3.4. Diffusion par des défauts neutres.

Dans ce cas, le problème réside dans le choix du potentiel d'interaction entre les porteurs libres et le défaut. Ce problème est similaire à celui de la diffusion d'électrons de faibles énergies par un gaz, lequel a été traité quantiquement ⁴⁸. Cette théorie est développée

dans les livres de mécanique quantique ⁴⁹.

Le traitement peut être étendu au cas de diffusion dans les cristaux ⁵⁰. Le calcul peut inclure simultanément l'effet d'échange d'électrons et l'effet de polarisation du défaut par les porteurs. En bonne approximation, la mobilité est alors donnée par :

$$\mu = \frac{q}{20 a \hbar N} \quad (\text{II-12})$$

où $a = (m_0/m^*) (\epsilon/\epsilon_0)a_0$ est le rayon de Bohr du défaut, m_0 est la masse de l'électron libre, m^* sa masse effective, et ϵ_0 et ϵ sont les permittivités du vide et du milieu respectivement.

Dans le cas de défauts neutres, la raison de la nécessité du traitement quantique est due à la nature et à la portée du potentiel invoqué. Dans le cas des défauts chargés, un traitement classique est suffisant. Pour les potentiels à longues portées, tels que le potentiel coulombien (variant doucement avec la distance), la longueur caractéristique correspondant à une variation notable de la perturbation est très grande comparativement à la longueur d'onde des porteurs. Ceci n'est pas le cas pour un défaut neutre dont le potentiel est de courte portée comparativement à la longueur d'onde d'où la nécessité de la théorie quantique. Bien entendu, aux faibles températures, les interactions coulombiennes sont de grande portée et alors les défauts chargés sont plus efficaces dans la diffusion des porteurs que ceux qui sont neutres.

II.1.3.5. Diffusion par les phonons acoustiques

La branche acoustique des vibrations du réseau crée un potentiel perturbateur suivant deux mécanismes:

- a) Les déplacements relatifs des atomes du réseau font varier la largeur de la bande interdite et un potentiel, dit de déformation, proportionnel aux contraintes, apparaît. La mobilité de conduction ⁵¹ dans ce cas est proportionnelle à $T^{-3/2}$.
- b) Le deuxième mécanisme est lié à l'effet piézoélectrique. Ce mécanisme est dominant (aux basses températures) pour les semiconducteurs composés ayant une grande pureté. C'est une perturbation provoquée par les phonons piézoélectriques par l'intermédiaire du champ électrique induit par les vibrations acoustiques. La mobilité associée à ce mécanisme ³² est proportionnelle à $T^{-1/2}$.

II.1.3.6. Diffusion par les phonons optiques polaires

Dans le cas des semiconducteurs composés (le GaAs en est un exemple) et aux températures relativement hautes (au-dessus de 80 K), la diffusion par les phonons optiques polaires joue le rôle dominant. À cause des charges ioniques associées aux atomes du composé, une polarisation est produite par la branche optique des vibrations. Les moments dipolaires entre charges ioniques opposées, provoqués par le déplacement d'atomes voisins, engendrent un potentiel qui diffuse les porteurs. Pour ce mécanisme, non élastique, un temps de relaxation ne peut être défini. La mobilité ⁵¹ est proportionnelle à $\exp(\hbar\omega_{\text{opt}}/KT)$, où $\hbar\omega_{\text{opt}}$

est l'énergie de formation des phonons optiques.

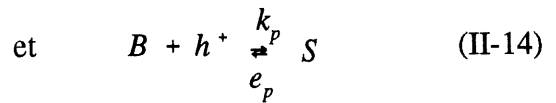
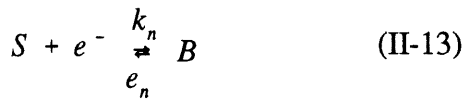
II.2. Émission et recombinaison des porteurs

Statistiques des niveaux profonds.

II.2.1. Cinétique des défauts. Taux d'émission et de recombinaison

L'état d'un défaut dans le gap est obtenu à partir d'une moyenne temporelle sur une succession continue de transitions électroniques entre le défaut E_T et les bandes, ceci est bien illustré par la figure II-1 où C_i ($i = n$ ou p) représente le coefficient de capture d'électrons ou de trous.

Les taux de transition sont donnés par les taux de capture (k) et de génération (e) des électrons (n) et des trous (p). Ces taux de transition sont obtenus en écrivant les équations des réactions suivantes :



Des considérations thermodynamiques⁴⁻⁶ nous amènent à écrire:

$$e_n = \sigma_n v_n \gamma N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{K T}\right) \quad (\text{II-15})$$

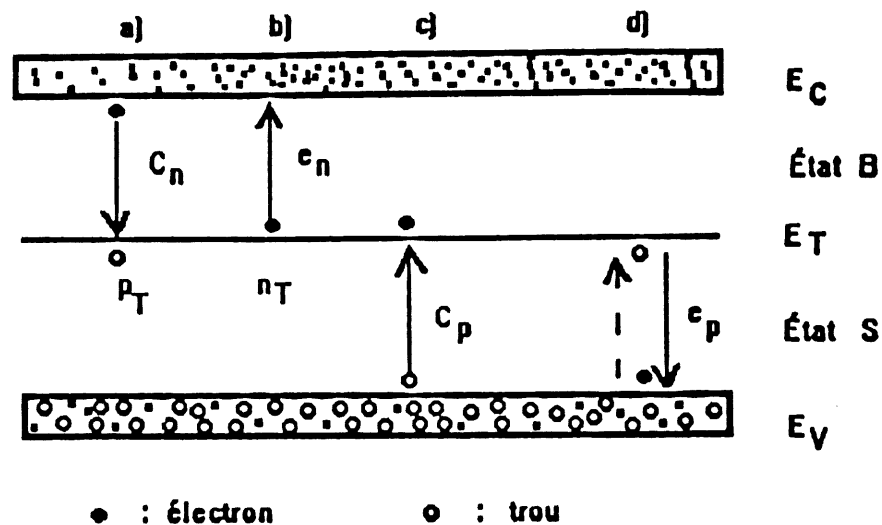


Figure II-1: Représentation des processus d'émission (e) et de capture (k) d'électrons (n) et de trous (p) entre un niveau E_T et les bandes de conduction et de valence. $k_n = C_n n$ et $k_p = C_p p$.

Une expression similaire peut être obtenue pour les trous; il suffit de remplacer les indices n et C par p et V respectivement. E_C et E_V sont le minimum et le sommet des bandes de conduction et de valence respectivement, N_C et N_V étant les densités d'états effectifs dans ces bandes pour un semiconducteur non dégénéré. Enfin, γ est un facteur de dégénérescence.

II.2.2. Centres de piégeage et de recombinaison.

Les cinétiques de retour à l'équilibre sont gouvernées par les entités telles que la section efficace, les concentrations des porteurs et la température. Selon les valeurs relatives

de k_n , k_p , e_n , et e_p , qui sont fonction de la concentration du dopant, un défaut est appelé piège, centre de recombinaison, centre de génération, etc. Les conditions mathématiques permettant de suivre le comportement d'un défaut donné sont obtenues par le calcul des rapports e_n/k_p et e_p/k_n . Les diverses situations sont représentées sur la figure II-2.

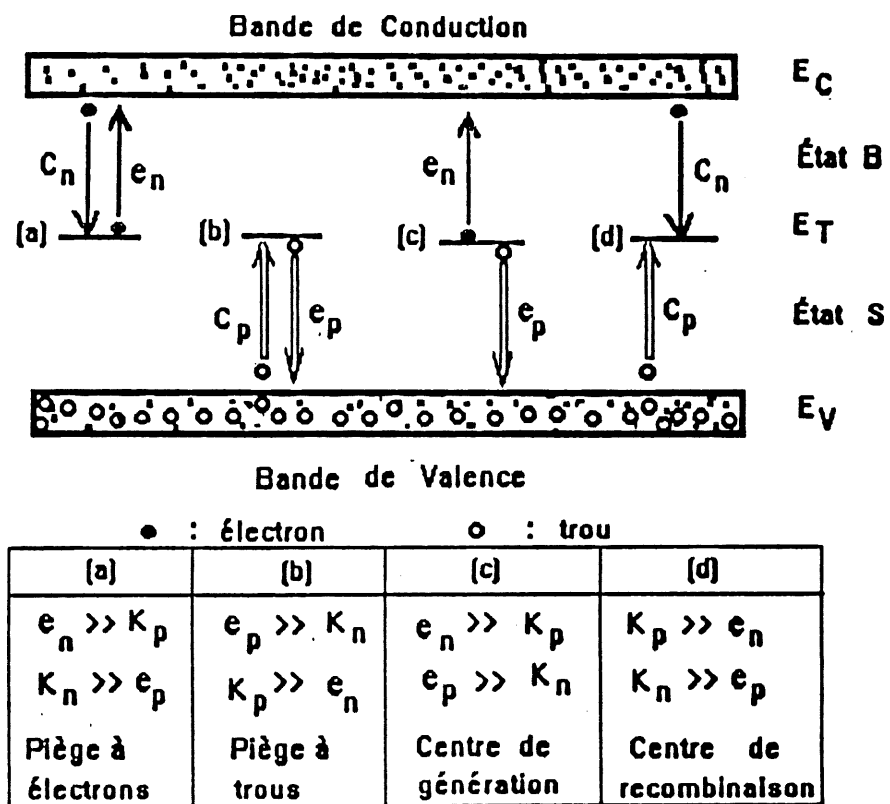


Figure II-2: Définition et illustration des centres de piégeage, de génération et de recombinaison. $k_n = C_n n$ et $k_p = C_p p$.

Considérons un porteur capturé par un défaut, si ce porteur demeure sur le site de défaut jusqu'à être réémis à la bande d'où il venait, alors le centre est appelé piège.

Lorsqu'un porteur de signe opposé est piégé au même site avant réémission du porteur précédent, causant une recombinaison électron-trou, le centre est alors dit de recombinaison. Les conditions sur les valeurs relatives de k_n , k_p , e_n , et e_p correspondant à cette classification diffèrent d'un auteur à l'autre. Ici, nous choisissons les conditions adoptées par Sah ⁵² qui résultent directement des définitions sus-mentionnées.

II.3. Statistiques des niveaux profonds

Pour observer l'émission de porteurs d'un défaut vers la bande de conduction, il faut mesurer la variation de charge dans la zone désertée d'une diode. Sous l'effet du champ électrique, les porteurs émis quittent instantanément la zone de charges d'espace ⁵³.

II.3.1. Évolution temporelle de la densités des centres profonds

occupés par des porteurs

Les semiconducteurs possèdent des concentrations données d'électrons et de trous. Selon la figure II-1, la variation de la densité d'électrons par capture et émission est donnée par:

$$\frac{dn}{dt} = (b) - (a) = e_n n_T - C_n n p_T \quad (\text{II-16})$$

où n_T est la concentration de niveaux occupés par les électrons, n est la concentration

d'électrons libres et p_T est la concentration des niveaux profonds occupés par les trous. Une expression similaire peut être écrite pour les trous. L'occupation des centres change avec un taux donné par:

$$\frac{dn_T}{dt} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (C_n n + e_p)(N_T - n_T) - (C_p p + e_n)n_T \quad (\text{II-17})$$

$N_T = n_T + p_T$ est la concentration totale des niveaux profonds.

Cette équation est non linéaire. Cependant, elle peut être linéarisée si nous négligeons les variations de n et de p avec le temps (ce qui est généralement le cas). Sa solution nous suggère deux cas particulièrement intéressants pour une diode Schottky réalisée avec un semiconducteur de type n . Lorsque la diode est non polarisée, figure II-3a, les processus de capture dominant, et la concentration de niveaux profonds en régime stationnaire est $n_T \approx N_T$. Lorsque la diode passe sous une polarisation inverse, figure II-3b, avec la plupart des niveaux profonds initialement occupés par les électrons pour $t \leq 0$, les électrons sont émis des niveaux profonds pour $t > 0$. L'émission domine durant cette phase de polarisation inverse car les électrons émis sont "balayés" rapidement par le champ électrique de la zone de charge d'espace, réduisant ainsi la probabilité d'être recapturés. La variation de n_T devient:

$$n_T(t) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \approx N_T \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{où} \quad \tau = 1/e_n. \quad (\text{II-18})$$

II.3.2. Lien entre la concentration de porteurs piégés par le niveau profond et la capacité de la diode Schottky

La capacité d'une diode Schottky est donnée par:

$$C = \left(\frac{q \epsilon}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N_{ii}}{V_{bi} - V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-19})$$

où q est la charge de l'électron, ϵ la constante diélectrique du semiconducteur, V_{bi} le potentiel de contact à l'équilibre, V la tension appliquée à la diode et N_{ii} la concentration des impuretés ionisées dans la zone de déplétion; i.e. lorsque l'on a une concentration de donneurs N_D et n_T niveaux profonds occupés par les électrons, N_{ii} est donné par: $N_{ii} = N_D - n_T$.

La figure II-4 illustre la forme impulsionnelle de la tension appliquée et la variation de la capacité C qui en découle. Lorsque les niveaux profonds sont occupés par les trous, on a: $N_{ii} = N_D + p_T$. **La variation de la capacité avec le temps reflète donc la dépendance de $n_T(t)$ ou de $p_T(t)$.**

Deux méthodes principales sont utilisées pour déterminer les caractéristiques des niveaux profonds. Dans la première, la capacité en régime stationnaire est mesurée à $t = 0$ et à $t = \infty$. Dans la seconde, que nous développerons dans le chapitre des procédures expérimentales, c'est la capacité transitoire qui est étudiée.

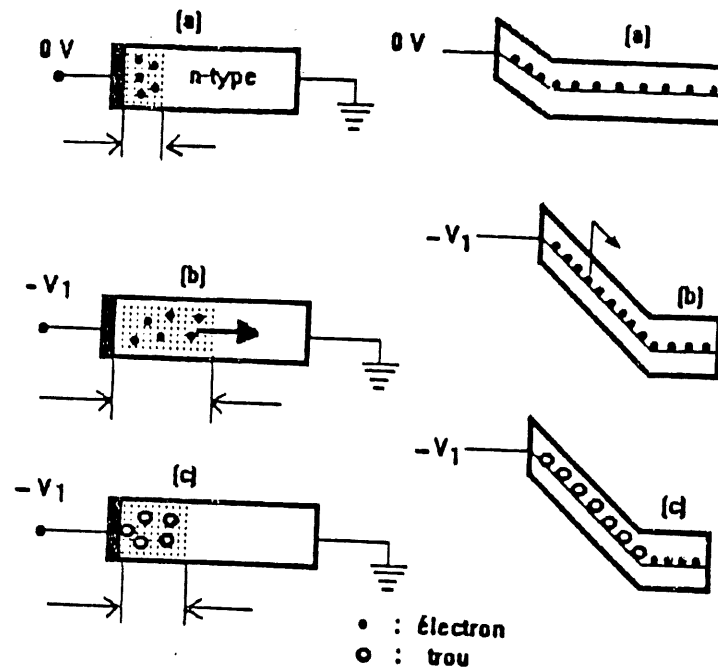


Figure II-3 : Une diode Schottky (a) non polarisée, (b) polarisation inverse à $t = 0$, (c) polarisation inverse au temps $t \rightarrow \infty$.

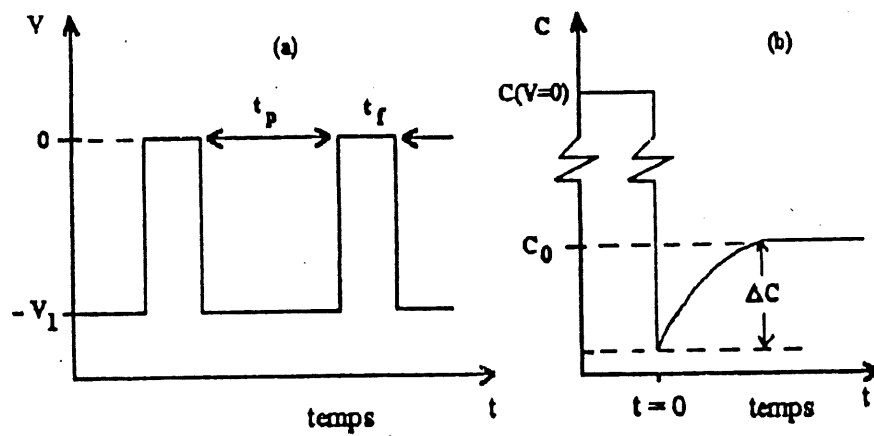


Figure II-4: (a) La polarisation inverse est sous forme d'impulsions de courte durée, (b) Variation correspondante de la capacité transitoire (voir texte).

II.4. Quelques notions d'optiques

II.4.1. Généralités

Les interactions des photons avec les électrons d'un semiconducteur fournissent de nombreuses informations : la position (en énergie ou en longueur d'onde) d'un pic d'émission ou d'absorption indique la séparation de deux niveaux, la plus faible énergie du photon à laquelle une structure spectrale commence à apparaître révèle le seuil énergétique d'une classe de transitions, l'allure elle-même du spectre est une mesure de la probabilité de transition ou de la distribution d'états, etc.

II.4.2. Photoluminescence :

La photoluminescence est la lumière (radiation optique) émise par un corps se trouvant hors d'équilibre à la suite d'une excitation lumineuse. On peut distinguer trois processus :

- i) Les photons incidents sur le corps créent des paires électron-trou.
- ii) Recombinaison radiative des paires électron-trou.
- iii) Libération par l'échantillon d'une radiation suite à la recombinaison.

L'excitation de l'échantillon a lieu tout près de sa surface, il en découle que la distribution de porteurs est à la fois inhomogène et hors de l'équilibre. En vue de regagner

l'équilibre et l'homogénéité, les porteurs diffusent loin de la surface tout en diminuant à cause des recombinaisons radiatives ou pas. L'excitation du cristal est alors restreinte à une région de faible épaisseur (égale à la longueur de diffusion ou d'absorption). La radiation libérée par l'échantillon provient de cette surface illuminée.

Les électrons et les trous formés se thermalisent dans les bas des bandes. Cette thermalisation rapide, de l'ordre de la picoseconde, est réalisée à l'aide d'émission de phonons optiques longitudinaux (LO) et acoustiques (LA). Ayant un plus grand moment dipolaire, les phonons LO interagissent fortement avec les électrons et les trous. Par ailleurs, les électrons et les trous peuvent se lier de façon à former des excitons ou à être piégés par des impuretés dans le gap. Les recombinaisons radiatives qui en découlent peuvent être d'origines : bande de conduction (BC) \rightarrow bande de valence (BV), BC \rightarrow accepteur, donneur \rightarrow accepteur, transition excitonique, etc. Presque tous ces processus peuvent être accompagnés de l'émission ou de l'absorption de un ou plusieurs phonons. La photoluminescence est une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude des centres donneurs et accepteurs légers, qui contrôlent la plupart du temps les propriétés électriques des matériaux, à condition d'effectuer les mesures à basse température (généralement à 4 K) et ce, pour deux raisons:

i) l'information relative aux centres donneurs ou accepteurs légers ne peut être obtenue que si les particules électroniques (électrons ou trous) sont *gelées* sur ces centres. Il est évident que, dans les semiconducteurs ayant un intérêt pratique, les centres donneurs et accepteurs ont libéré ces particules électroniques à 300 K.

ii) l'élargissement des spectres dû aux processus vibroniques est considérablement réduit à basse température ⁵⁴.

L'avantage de la photoluminescence par rapport aux techniques électriques classiques de caractérisation (effet Hall) est qu'elle permet généralement de déterminer la nature chimique des impuretés (donneurs et accepteurs) et qu'elle fournit simultanément des informations sur les donneurs et les accepteurs. Par contre, la photoluminescence ne permet généralement pas de déterminer la concentration des donneurs et des accepteurs; elle peut cependant être rendue semi-quantitative dans certains cas ⁵⁵. La photoluminescence peut également servir à l'étude de certains centres profonds ^{56,57}, à condition toutefois que l'échange de porteurs avec ces centres ne fasse pas intervenir une relaxation locale du réseau si importante que les transitions associées en deviennent complètement non radiatives. Même dans ce cas, il est encore possible ⁵⁸ de déceler des traces de métaux de transition par les transitions électroniques internes à un état de charge donné dont l'étape finale est généralement radiative.

La complexité d'un spectre de luminescence nous amène inexorablement à revoir la théorie afin de caractériser le comportement de chaque transition radiative relativement aux paramètres expérimentaux qui nous sont accessibles. Bebb et Williams ⁵⁹ ont donné une revue théorique assez détaillée de la majorité des processus radiatifs connus. La théorie de photoluminescence déjà élaborée est d'une majeure nécessité dans l'interprétation des spectres de photoluminescence. Cependant, beaucoup reste à faire pour que cette théorie rende

compte de la majorité des processus non radiatifs. La plupart des phénomènes de type d'Auger ⁶⁰ sont très peu sinon mal compris. Plusieurs paramètres ajustables sont encore nécessaires dans la mise sur pied de modèles pouvant corroborer l'observation expérimentale.

II.4.3. Recombinaison non radiative d'Auger

Une multitude de complexes tels que les excitons liés aux impuretés neutres "ménagent" des circonstances idéales à l'occurrence de la recombinaison non radiative d'Auger. En nous référant à l'exciton-donneur, la recombinaison d'Auger a lieu à l'aide de l'interaction coulombienne entre trois particules électron-électron-trou (eeh). Lorsqu'une paire eh se recombine, l'énergie est communiquée à l'électron restant qui, de ce fait même, est injecté profondément dans la bande de conduction. Voir figure II-5.

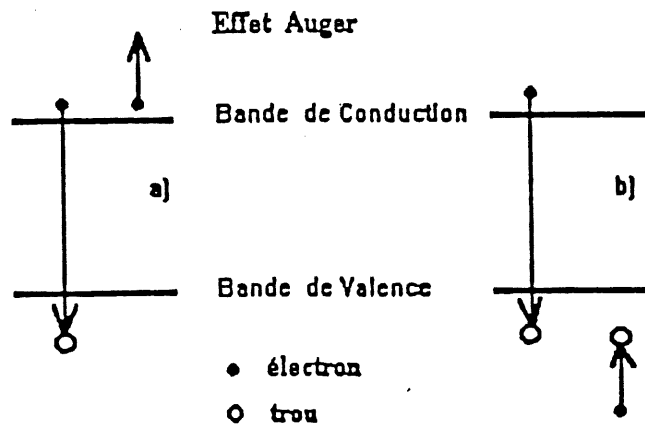


Figure II-5: Représentation du processus d'Auger, i.e. de la recombinaison avec excitation d'un électron (a), ou d'un trou (b).

Vu que ces trois particules sont localisées sur la même impureté, leurs interactions mutuelles sont assurées. Nous pouvons donc anticiper que la dissociation non radiative (d'Auger) de l'exciton-impureté neutre devient un processus compétitif de la dissociation radiative. Cette situation est contradictoire à la recombinaison d'Auger habituelle invoquant des porteurs libres et qui requiert l'interaction simultanée entre trois porteurs ⁶¹. Le processus d'Auger entre porteurs libres est important uniquement dans le cas de concentrations relativement élevées des porteurs.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les pastilles de GaAs ont été préparées au laboratoire du Dr Célin Aktik dans le Centre de Recherche en Microélectronique de l'Université de Sherbrooke. Celles-ci sont constituées d'une couche de GaAs épitaxiée par déposition chimique en phase vapeur de métaux organiques (MOCVD) sur un substrat de GaAs semi-isolant. La couche épitaxiée GaAs n'était pas intentionnellement dopée. Toutefois, cette couche est de type n avec une concentration nette de porteurs ($n = N_D - N_A$) qui fluctue entre 10^{15} et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et a une épaisseur de $6.5 \text{ }\mu\text{m}$. Trois séries de 18 échantillons chacune ont été étudiées avant et après l'irradiation aux électrons (7 MeV). Cette irradiation était faite à l'aide d'un accélérateur LINAC à Ottawa (Canada). Les fluences étaient déterminées à partir des courants délivrés et des temps d'exposition des échantillons. Dans ce qui suit nous exposerons les liens théorie-mesures expérimentales, les méthodes utilisées et les procédures de préparation des échantillons qui leur sont associées.

III.1. Mesures par effet Hall

En utilisant les données issues de mesures expérimentales de $n(T)$ (équation (II-4)), on peut calculer E_F à chaque température d'après l'équation qui suit:

$$n(T) = N_c(T) \frac{1}{\Gamma(3/2)} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C}{K T} \right) \quad (\text{III-1})$$

où $N_c(T) = 2 (m^* K T / 2 \pi \hbar)^{3/2}$ représente la densité effective d'états dans la bande de conduction, lui aussi connu pour toute la gamme de températures. En effet, de l'équation (III-1) on extrait la valeur du membre de la famille d'intégrale de Fermi-Dirac, $F_{1/2}(T)$. Ensuite, en se référant aux tables de valeurs des intégrales de Fermi-Dirac, on peut par interpolation déterminer $E_F(T)$. Enfin, on effectue un lissage de la courbe de $E_F(T)$ pour obtenir une forme analytique convenable. On insère cette équation de $E_F(T)$ dans la relation (II-4) et on effectue le lissage de la courbe $n(T)$ pour en sortir les valeurs des paramètres suivants: E_{D1} , N_{D1} , E_{D2} , N_{D2} , E_{D3} , N_{D3} et $N_{Ds} - N_A$; g est pris égal à 1/2. La détermination de $n(T)$ est déduite des mesures de $R_H(T)$. Quant à la mobilité de Hall, elle nécessite en outre la connaissance de $\rho(T)$. Le coefficient et la mobilité de Hall sont donnés par :

$$R_H = \frac{r_H}{n q} \quad (\text{III-2})$$

$$\mu_H = r_H \mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{q}{m^*} \times \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (\text{III-3})$$

où r_H est le facteur de Hall, $r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (\text{III-4})$

μ est la mobilité de conduction, $\mu = \frac{q \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (\text{III-5})$

ρ est la résistivité, m^* est la masse effective de l'électron, τ est le temps de relaxation et q est la charge élémentaire de l'électron.

Le facteur de Hall, r_H dépend de la température T et du champ magnétique B . Pour en tenir compte nous avons pris un $r_H(T, B = 0.8 \text{ T})$ déterminé expérimentalement par Stillman et al ⁶². La figure III-1 illustre sa dépendance en T correspondant à l'intensité de B que nous avons utilisée.

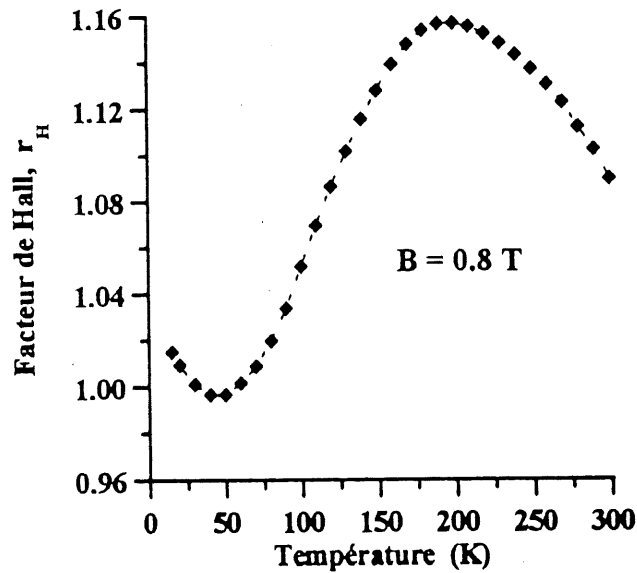


Figure III-1: Valeurs expérimentales de r_H pour $B = 0.8 \text{ T}$.
D'après Stillman et al ⁶².

III.1.1. Méthode de Van der Pauw

La méthode que nous avons adoptée pour mesurer la résistivité et le coefficient de Hall est celle de Van der Pauw ⁶³⁻⁶⁵ (VDP); celle-ci requiert quatre contacts aux coins de l'échantillon. La détermination de la résistivité exige la mesure de V et de I dans les configurations de la figure III-2. On peut montrer que la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi t}{2 \log 2} (R_{abcd} + R_{bcda}) \quad (\text{III-6})$$

où

$$R_{abcd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}} \quad \text{et} \quad R_{bcda} = \frac{V_{da}}{I_{bc}} \quad (\text{III-7})$$

t étant l'épaisseur de l'échantillon. Cette relation est de bonne application lorsque $R_{abcd}/R_{bcda} \approx 1$. Quant à la mesure de coefficient de Hall, nous avons utilisé les configurations de la figure III-3. R_H étant donné par:

$$R_H = \left\{ \left[\frac{V_{bd}(B_+)}{I_{ac}(B_+)} - \frac{V_{bd}(B_-)}{I_{ac}(B_-)} \right] + \left[\frac{V_{ca}(B_+)}{I_{bd}(B_+)} - \frac{V_{ca}(B_-)}{I_{bd}(B_-)} \right] \right\} \frac{t}{2(B_+ - B_-)} \quad (\text{III-8})$$

$B_+ > 0$ et $B_- < 0$ représentent les deux polarités du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.

Quelques restrictions concernant la méthode de Van der Pauw

L'échantillon doit être connexe, ne comportant aucune égratignure ou trou dans sa surface. De plus, il doit être le plus homogène possible dans toutes les directions. Un échantillon fibreux ne peut être un candidat pour des mesures par cette méthode. Par ailleurs, les contacts se doivent d'être près des bords de l'échantillon et les plus petits possibles.

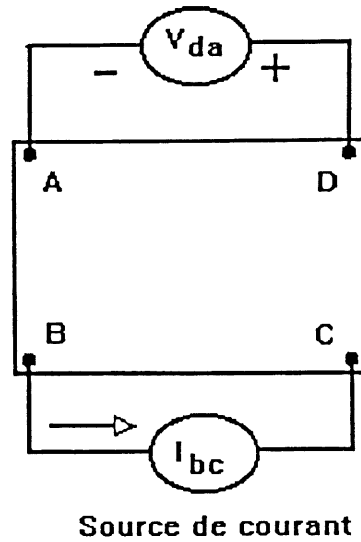
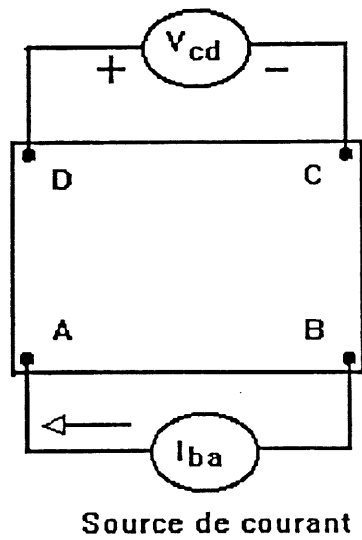


Figure III-2: Configuration de mesure de la résistivité

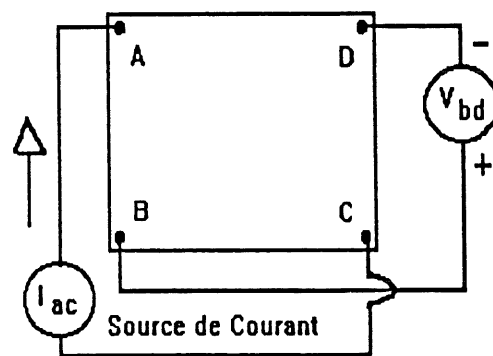
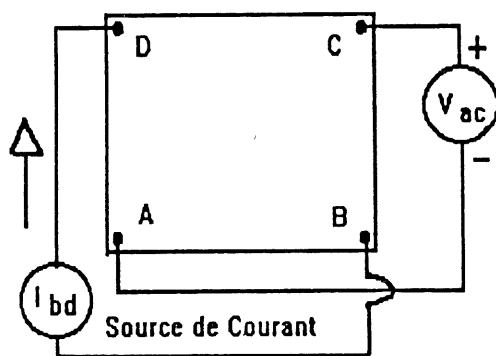


Figure III-3: Configuration de mesure du coefficient de Hall.

III.1.2. Préparation des échantillons

Des échantillons d'environ $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ont été obtenus des gaufrettes par clivage. En vue d'utiliser la méthode de Van der Pauw pour mesurer le coefficient de Hall (R_H) et la résistivité (ρ), nous avons élaboré des contacts Au-Ge aux quatre coins de chaque échantillon. Pour ce faire, nous avons évaporé sous vide un mélange (Au-Ge, 88%-12%). Ce mélange gazeux diffuse vers les quatre coins de l'échantillon en passant à travers les trous d'un masque et forme une très petite plage circulaire qui adhère bien au GaAs, voir figure III-4a.

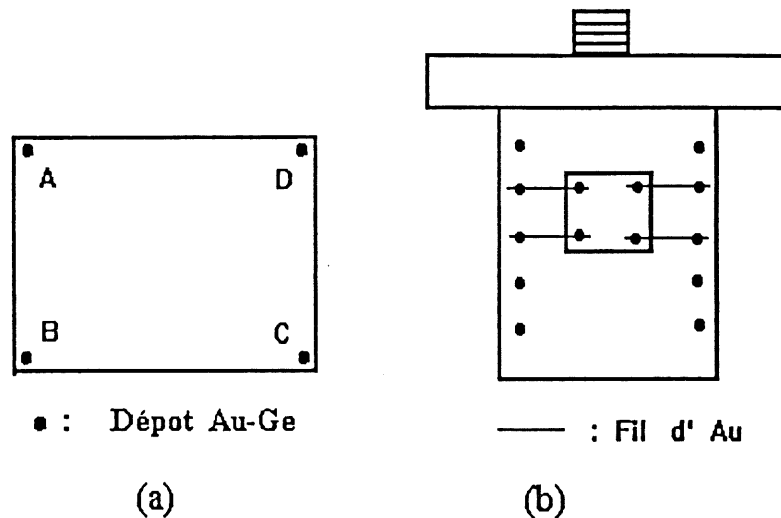


Figure III-4: (a) Échantillon de GaAs ($1 \times 1\text{ cm}$ environ) avec 4 contacts Au-Ge.
(b) Porte-échantillon et les bornes pour les contacts électriques.

Nous avons vérifié l'ohmicité des contacts à plusieurs températures. À défaut de celle-ci, l'échantillon était remplacé par un autre. Les bons échantillons ont été collés à l'aide d'une pâte conductrice de chaleur sur un porte-échantillon en cuivre, voir figure III-4b.

III.1.3. Montage

La réfrigération à cycle fermé était assurée par une pompe cryogénique CTI (Air Products). À la tête froide de ce système de réfrigération nous vissions le porte échantillon. Afin d'assurer un meilleur transfert de chaleur, nous intercalions des petites billes d'indium entre ces deux éléments. Ensuite nous glissions l'ensemble entre les deux pôles d'un électro-aimant permettant d'atteindre un champ de 1 Tesla. Muni d'un contrôleur de température (Lake Shore Cryotronics, Model DRC 81 C), le système permettait de stabiliser la température sur une gamme s'étalant de 10 à 300 degrés Kelvin. Le courant était débité par une source programmable, Keithley 220. En balayant les canaux, un scanner (Keithley 705) permettait au multimètre (Keithley 195A) de lire les tensions, le courant et le champ magnétique. Les deux polarités B_+ et B_- étaient obtenues par un inverseur de champ. Un schéma complet du montage est illustré par la figure III-5.

Afin de pouvoir acquérir les résultats des mesures de façon automatisée (à l'aide d'un micro-ordinateur) nous avons utilisé un programme maison conçu à cette fin. Ce programme commençait par faire une mesure de la résistivité à champ nul puis mesurait le coefficient de Hall en lisant les tensions transverses dans les deux sens du champ magnétique. Quand la mesure se terminait, les résultats étaient affichés puis transférés pour être enregistrés sur une disquette. S'il y avait lieu, le contrôleur de température passait ensuite à la température suivante. Des mesures typiques incluaient des lectures à 30 températures différentes entre 10 et 300 K.

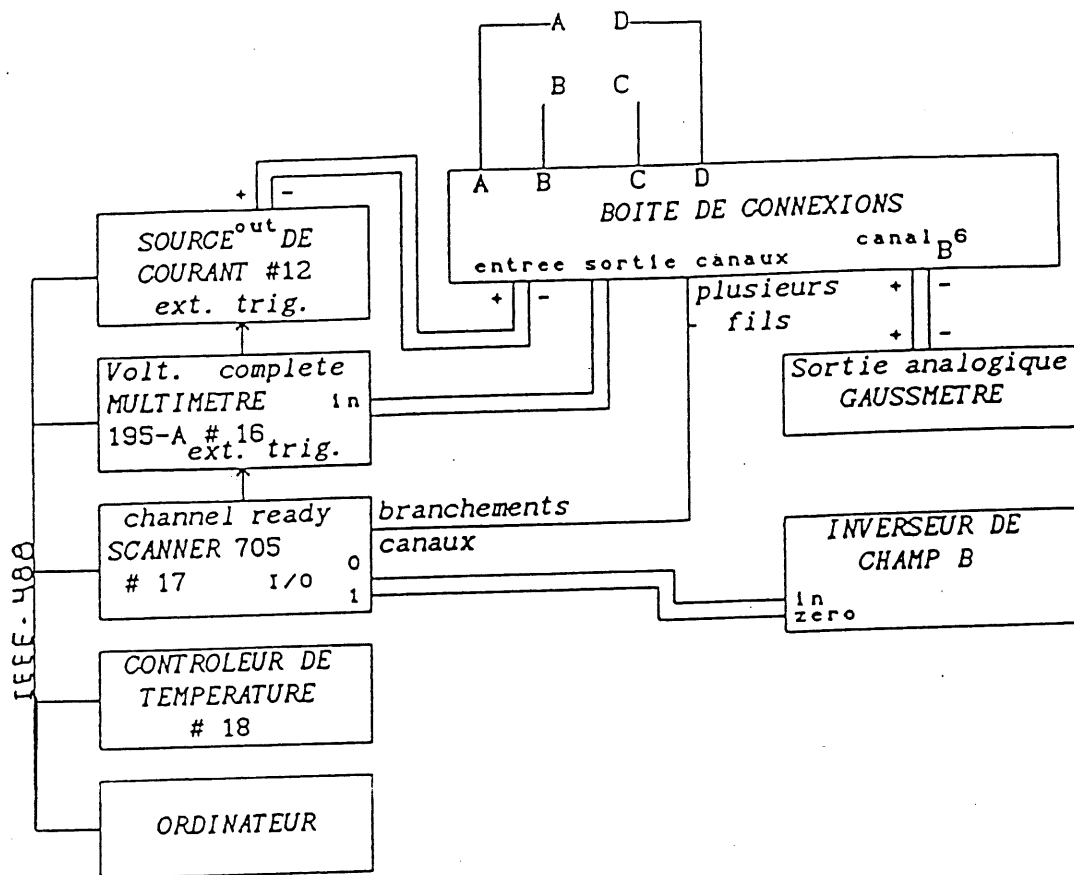


Figure III-5: Schéma complet du montage pour la méthode de VDP permettant la mesure de la résistivité et du coefficient de Hall.

III.2. La spectroscopie transitoire des niveaux profonds DLTS

III.2.1. Mesures transitoires

Si dans l'équation (II-19), nous remplaçons $N_{ii}(t)$ par sa valeur $N_D - n_T(t)$, nous verrions que la capacité associée à la zone de charge d'espace varie au fur et à mesure que les électrons sont émis des centres. En effet,

$$C(t) = \left[\frac{q \epsilon N_{ii}(t)}{2 (V_{bi} - V)} \right]^{\frac{1}{2}} = C_0 \left[1 - \frac{n_T(t)}{N_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-9})$$

où C_0 est la capacité sans les niveaux profonds. Le développement de l'équation ci-haut au premier ordre nous donne :

$$C(t) = C_0 \left[1 - \frac{n_T(t)}{2 N_D} \right] \quad (\text{III-10})$$

Émission de porteurs majoritaires

Dans la pratique, les mesures reposent généralement sur l'émission plutôt que sur la capture. Au départ, la tension aux bornes de la diode est de 0 V, permettant ainsi la capture des porteurs majoritaires, figure II-3a. La capacité prend alors une valeur $C(V=0)$ très grande figure II-4b. On applique ensuite une polarisation inverse, et les niveaux commencent à émettre leurs porteurs majoritaires selon l'équation approximée (II-18) que l'on substitue à $n_T(t)$ de l'équation (III-10) pour aboutir à la nouvelle expression de $C(t)$:

$$C(t) = C_0 \left[1 - \left(\frac{n_T(0)}{2 N_D} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (\text{III-11})$$

Pour les porteurs majoritaires, la capacité augmente donc avec le temps jusqu'à la valeur C_0 , figure II-4b. La courbe $C(t)$ fournit τ . On obtient également $n_T(0) \approx N_T$ avec la variation maximale $\Delta C_e = C(t = \infty) - C(t = 0)$:

$$\Delta C_e = \frac{n_T(0)}{2 N_D} C_0 \quad (\text{III-12})$$

D'autre part, compte tenu de l'équation (II-15) et du fait que $\tau \approx 1/e_n$, nous pouvons écrire :

$$\tau = \frac{\exp\left(\frac{E_C - E_T}{K T}\right)}{\gamma \sigma_n v_n N_C(T)} \quad (\text{III-13})$$

où v_n est la vitesse thermique des électrons et γ une constante exprimant la dégénérescence interne du niveau considéré. On s'aperçoit que le produit $v_n N_C(T)$ varie en T^2 ; on pose alors:

$$\gamma_n = \frac{\gamma v_n N_C}{T^2} \quad (\text{III-14})$$

ce qui nous permet d'écrire:

$$\tau T^2 = \frac{\exp \left(\frac{E_c - E_T}{K T} \right)}{\gamma_n \sigma_n} \quad (\text{III-15})$$

On peut donc, dans un premier temps, évaluer τ sur la capacité transitoire pour une gamme de températures, puis calculer, dans un deuxième temps, l'énergie du niveau E_T à partir de la pente de la courbe $\ln(\tau T^2)$ versus $1/T$. Ce procédé est long et pas assez précis car les capacités transitoires ont des faibles amplitudes, et sont très bruitées.

III.2.2. Principe de l'observation expérimentale des taux d'émission

La relation (II-15) montre que e_n varie exponentiellement avec l'inverse de la température. Aux faibles températures, e_n est excessivement petit; dans la zone de déplétion soumise à la tension inverse, les électrons restent "gelés" sur les défauts lorsque $E_F > E_T$. Lorsque l'on augmente la température, l'émission aura lieu dès que la valeur de e_n n'est plus négligeable. La méthode dite DLTS a été développée par Lang ³⁰. Elle est simple et sensible (i.e., elle permet une assez bonne séparation des divers taux d'émission ayant lieu dans une même gamme de températures). Elle fait appel à des impulsions périodiques de remplissage s'appliquant sur la jonction soumise à une tension inverse. L'analyse des résultats est basée sur une opération de filtrage suite à une mesure de $C(t)$ en deux temps t_1 et t_2 . La variation de la capacité transitoire résultant des impulsions de remplissage est donnée par :

$$\delta C(t) = C(t_1) - C(t_2) = \frac{C_0 n_T(0)}{2 N_D} \left[\exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \right] \quad (\text{III-16})$$

Lorsque la température T varie, e_n varie également et $\delta C(t)$ passe par un maximum, $\delta C_{\max}(t)$ pour une température $T_{\delta C_{\max}(t)}$ telle que:

$$\tau_{\delta C_{\max}} = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)} \quad (\text{III-17})$$

La figure III-6 illustre bien ce que nous venons de dire.

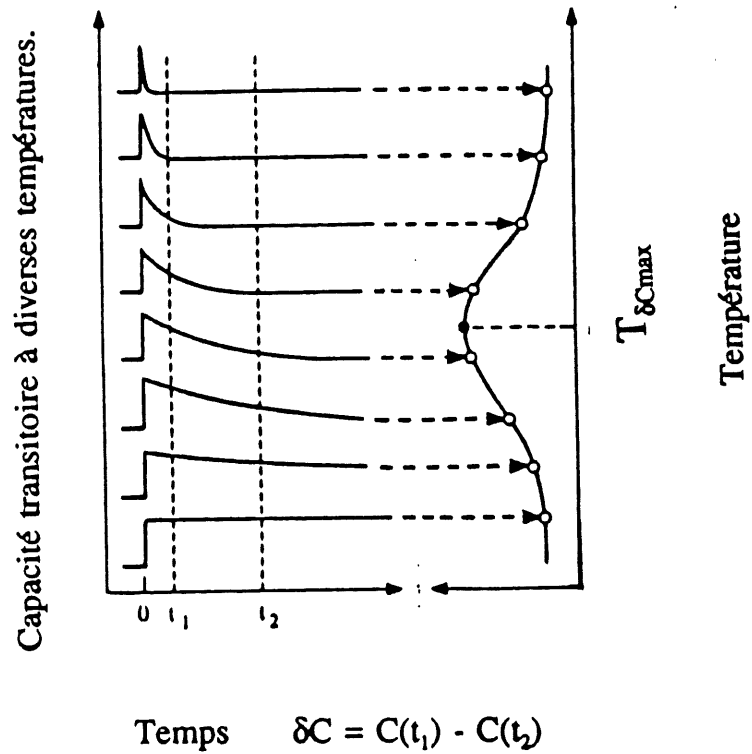


Figure III-6: Implantation de la fenêtre temporelle $[t_1, t_2]$ pour le système DLTS. D'après Miller et al ⁶⁶.

Ainsi, fixer la fenêtre $[t_1, t_2]$ est équivalent à la sélection d'une valeur donnée $e_n(T_{\delta C_{\max}(t)})$ du taux d'émission. L'opération de filtrage fournit un signal non nul lorsque e_n est situé dans une fenêtre donnée, c'est-à-dire, dans une gamme de températures donnée. Le système DLTS est équipé d'un filtre : $F(t) = \delta(t-t_1) - \delta(t-t_2)$ où les δ sont des deltas de Dirac. Ce filtre permet une lecture à deux temps. On mesure alors:

$$\delta C(t) = \frac{1}{P} \int_0^P C(t) F(t) dt \quad (\text{III-18})$$

où P est la période des impulsions. Le coefficient d'émission $e_n = 1/\tau$ étant fixé par l'opérateur selon l'équation III-17; or d'après la relation (III-15) on peut voir que chaque piège ayant une énergie E_T donnée et une section efficace σ_n donnée doit émettre à une température T donnée, qu'on détermine expérimentalement. Toutefois, même si tout est connu dans III-15, il ne s'agit que d'une seule équation à deux inconnues : E_T et σ_n . Pour résoudre cette difficulté, on effectue plusieurs balayages en température (de 6 à 10 balayages entre 100 et 450 K) avec des taux d'émission différents. La figure III-7 montre 6 signaux DLTS correspondant à 6 balayages en T avec 6 fenêtres temporelles (6 taux d'émission) différentes. On pointe ensuite les maximum pour en prélever les couples de valeurs (e_n, T) qui selon l'équation III-15 nous donnent les E_T et les σ_n apparentes des divers pièges. La signature d'un piège est en fait la courbe d'Arrhenius: $\ln(e_n/T^2)$ versus $1000/T$. la figure III-8 en illustre un exemple.

III.2.3. Préparation des échantillons

D'une gaufrette circulaire de deux pouces de diamètre (51 mm environ) nous avons clivé des échantillons de 1 cm \times 1 cm environ. En utilisant les procédures de "Lift-off", nous avons effectué sur la couche épitaxiée des diodes Schottky (dépôt d'aluminium d'environ 500 Å d'épaisseur). Le contact Schottky a une surface de 0.265 mm². Le contact ohmique est réalisé par le dépôt d'une grande surface d'aluminium, figure III-9.

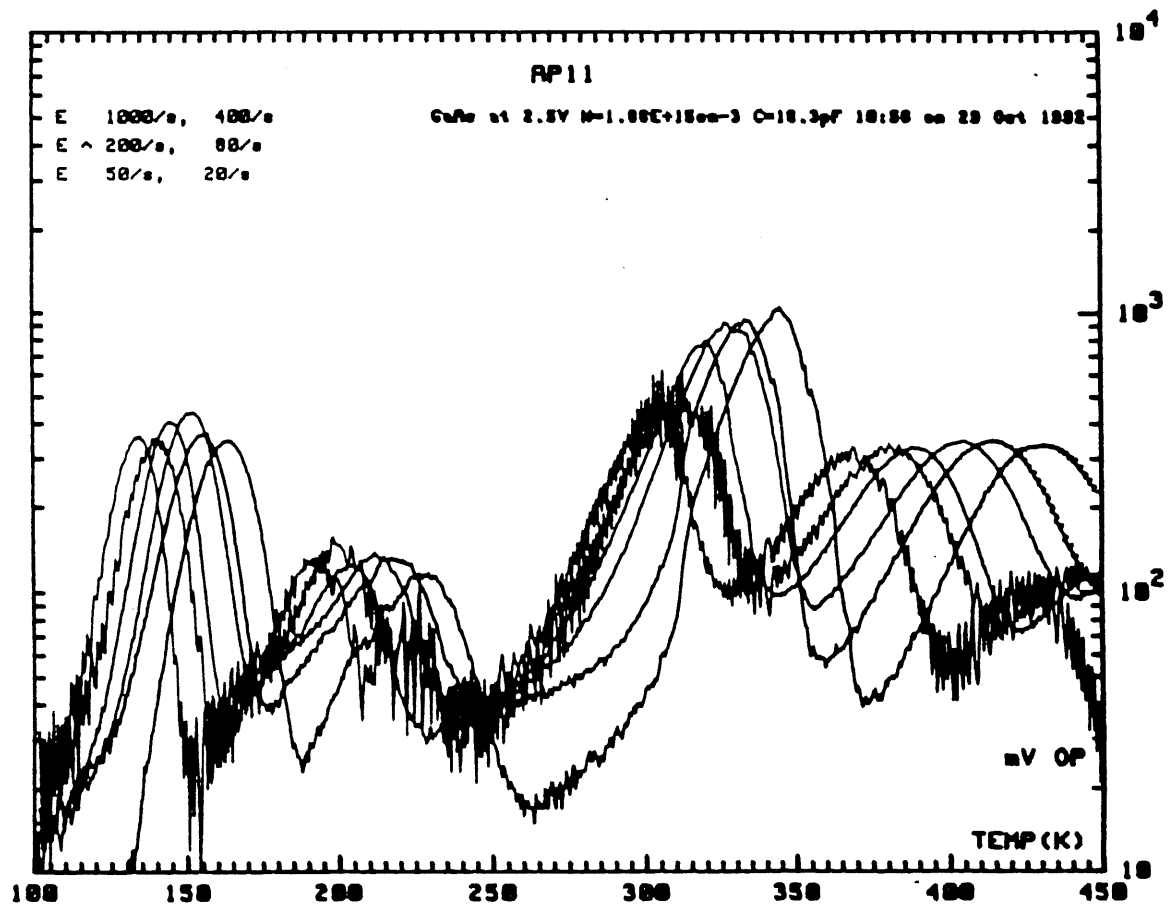


Figure III-7: Balayages en température correspondant à des fenêtres temporelles différentes. Chaque pic indique le maximum du taux d'émission.

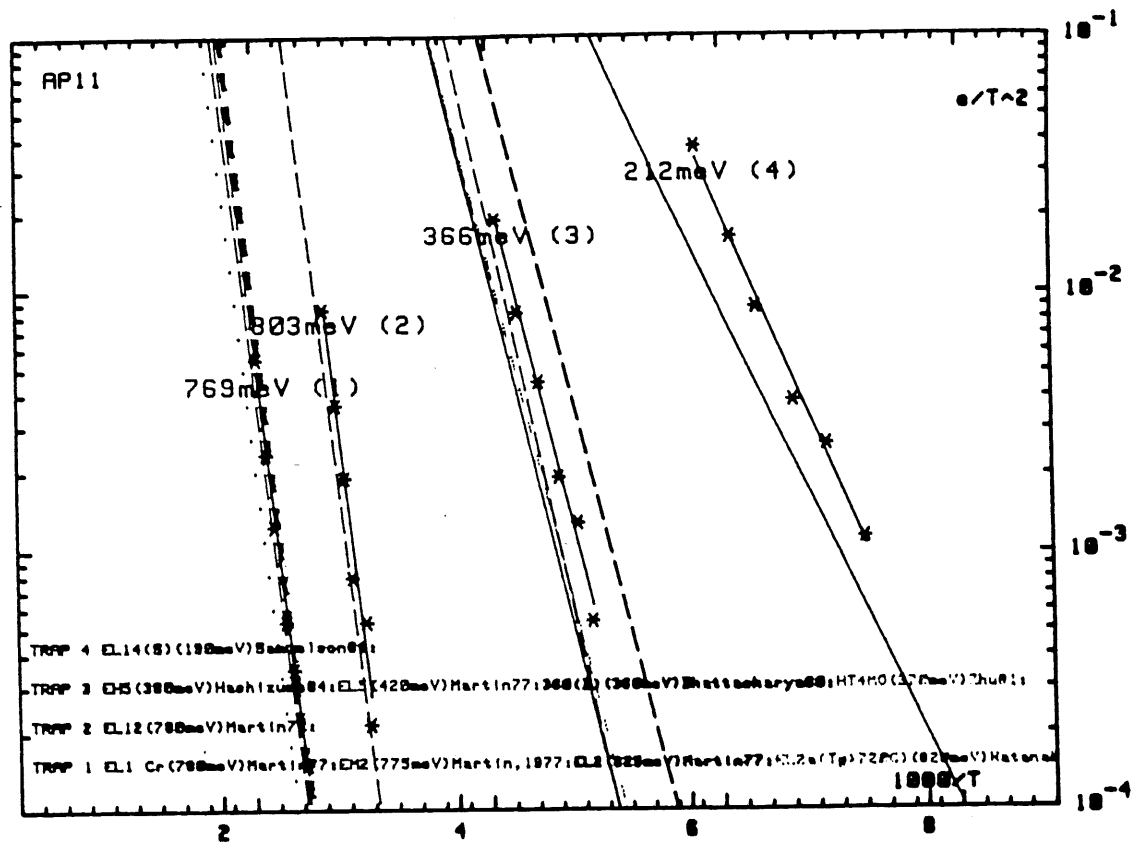


Figure III-8: Courbes d'Arrhenius et signatures des pièges.

III.2.4. Appareillage

La figure III-10 montre un diagramme du montage. Pour une description détaillée des rôles et principes de fonctionnement de chacune des composantes du montage, le lecteur est prié de consulter l'article de Lang⁶⁷. Toutefois, nous pouvons préciser que la tension inverse

appliquée à la diode est fournie par un générateur d'impulsions. Les brèves impulsions de 5 ms de largeur, montée et descente dans 10 ns, provoquent des variations rapides de la tension inverse permettant ainsi le remplissage et le vidage contrôlés et extra rapides des pièges. Afin de minimiser la variation de la population des pièges durant les changements de la tension inverse, la durée de la montée et de la descente des impulsions doit être la plus courte possible.

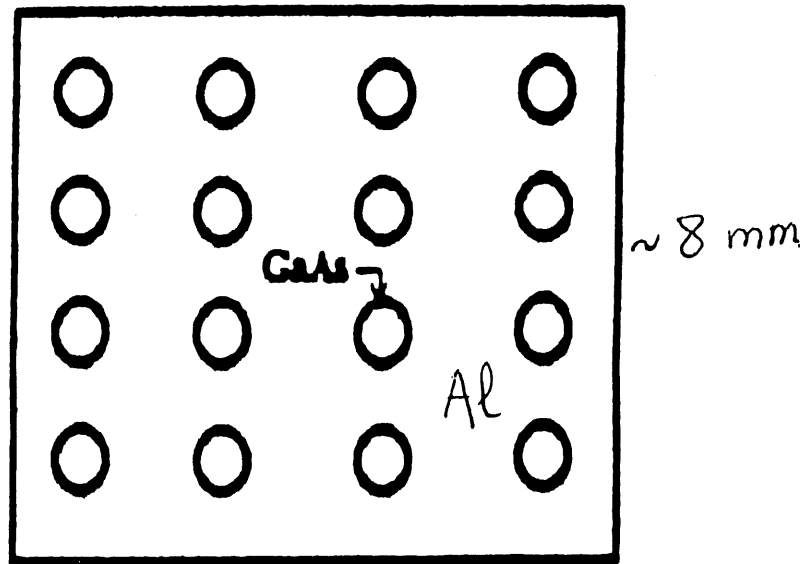


Figure III-9: Diodes Schottky réalisées sur un échantillon de GaAs.

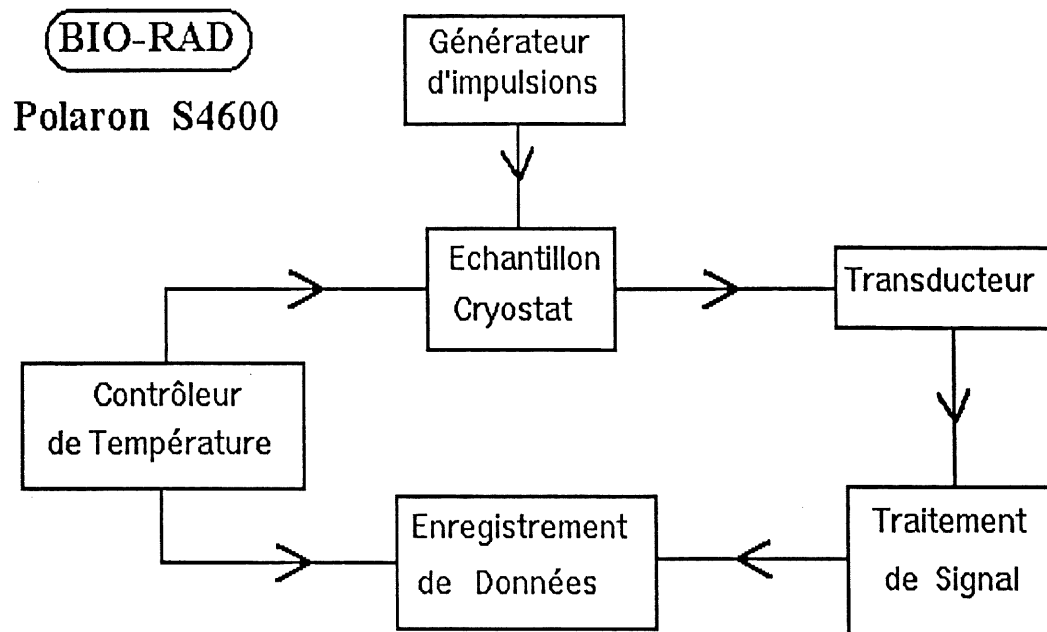


Figure III-10: Schéma de l'appareillage DLTS.

III.3. La photoluminescence

III.3.1. Principe expérimental

On éclaire l'échantillon par une radiation de longueur d'onde correspondant à une énergie un peu supérieure au gap. Des électrons sont excités alors et passent de la bande de

valence à celle de conduction. Ces électrons se désexcitent ensuite selon des processus radiatifs (observables) ou non radiatifs. On mesure ensuite les radiations que l'échantillon émet. Ces radiations sont résolues grâce au spectromètre. Chaque énergie mesurée correspond à une transition radiative observée.

III.3.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons consiste à les cliver, bien nettoyer leur surface avec de l'acétone et du méthanol afin de restaurer la qualité de surface obtenue par MOCVD. Enfin il suffit de les coller à l'aide d'une pâte conductrice de chaleur sur une plaquette qu'on fixe à la tête froide du système réfrigérateur.

III.3.3. Dispositif expérimental

Le diagramme du montage complet est donné par la figure III-11. Le laser Ti-Saphir est excité par le laser à argon. Selon la température à laquelle on veut effectuer des mesures, on peut utiliser l'un des deux systèmes de refroidissement, à cycle fermé (cycle de Carnot) ou à cycle ouvert. Dans le premier système, un appareil CTI pompe l'hélium le long du circuit permettant ainsi d'atteindre des températures aussi basses que 14 K. Dans le second système, l'hélium envoyé sur l'échantillon continue son chemin vers le centre de récupération. La plus basse température que l'on peut atteindre se situe autour de 4.2 K.

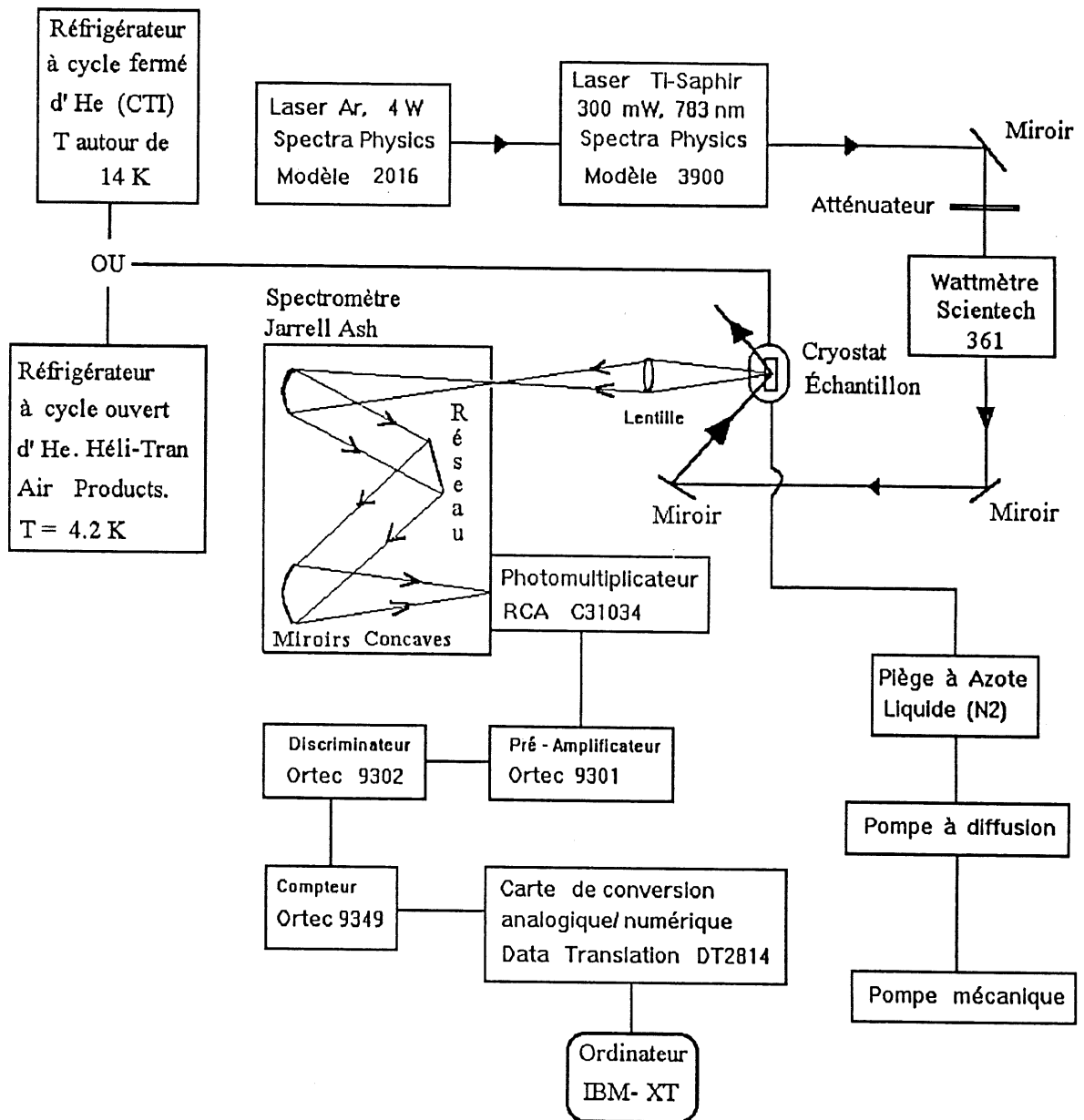


Figure III-11: Schéma complet du montage de photoluminescence.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

IV.1. Résultats et interprétation des mesures par effet Hall

IV.1.1. Variation de la densité de porteurs en fonction de la fluance d'irradiation

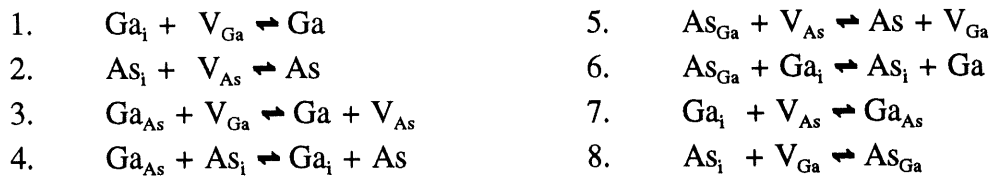
Aux faibles doses (autour de 10^{13} e/cm²) nous avons constaté, tel qu'illustré par la figure IV-1, une augmentation de la densité de porteurs. Cette concentration décroît ensuite inexorablement sous l'effet de plus fortes fluances. La question la plus immédiate que l'on peut se poser consiste à dire: quelle est l'origine de cette augmentation ?

O. Yu. Borkovskaya et al ^{21-23, 68-72} ont étudié les effets de l'irradiation aux électrons sur les propriétés électriques et structurales de diodes réalisées à l'aide de composés III-V et de métaux ou isolants. Leurs études ont révélé une amélioration, induite par les faibles fluances, de certaines propriétés: une augmentation dans le temps de vie, une réduction de la vitesse de recombinaison (à la surface) et un ordre structural à l'interface métal-semiconducteur et dans les régions proches de cette interface. Deux explications à cet effet ont été données: i) l'effet est de nature locale, i.e. il implique une modification des centres de recombinaison (transfert d'un centre de recombinaison actif d'un site à une position interstitielle); ce phénomène est plus fréquent tout près des interfaces car les liaisons y sont fragiles; ii) cet effet est dû à un mécanisme de migration des centres de recombinaison ou

des défauts vers l'interface qui agit alors comme un puits vis-à-vis des défauts. Par ailleurs, Borkovskaya et al ²³ ont lissé les données expérimentales relatives au temps de vie par la formule suivante: $1/\tau = 1/\tau_0 + k\phi - A(\phi, \tau_0)$ où k est le coefficient de dégradation (dûe aux fortes doses) du temps de vie, A une quantité décrivant un certain ordre induit par les faibles fluances, τ et τ_0 sont les temps de vie avant et après l'irradiation respectivement.

Dans les composés binaires tels que le GaAs, nous pouvons nous attendre en principe à des réactions quasi-chimiques entre défauts ponctuels:

a) entre défauts intrinsèques



b) entre défauts intrinsèques et impureté (I)



Borkovskaya et al ⁷² proposaient un mécanisme de migration et d'ordre induit par l'irradiation selon les étapes suivantes: **1)** conformément aux équations de réactions précédentes (de 9 à 14), l'irradiation génère (en faisant appel à l'impureté) de nouveaux défauts et des porteurs libres; **2)** les interactions entre les centres de recombinaison (les impuretés, les défauts de

structure ou les complexes) et les défauts générés par l'irradiation conduisent à la formation de nouveaux centres de recombinaison complexes et inactifs ou à des défauts plus mobiles, caractérisés par de plus faibles énergies d'activation; 3) migration des impuretés les plus mobiles vers les puits (à l'interface); 4) les interactions entre les défauts complexes (à l'interface) et les défauts simples provenant du massif entraînent une modification des premiers et une annihilation des seconds.

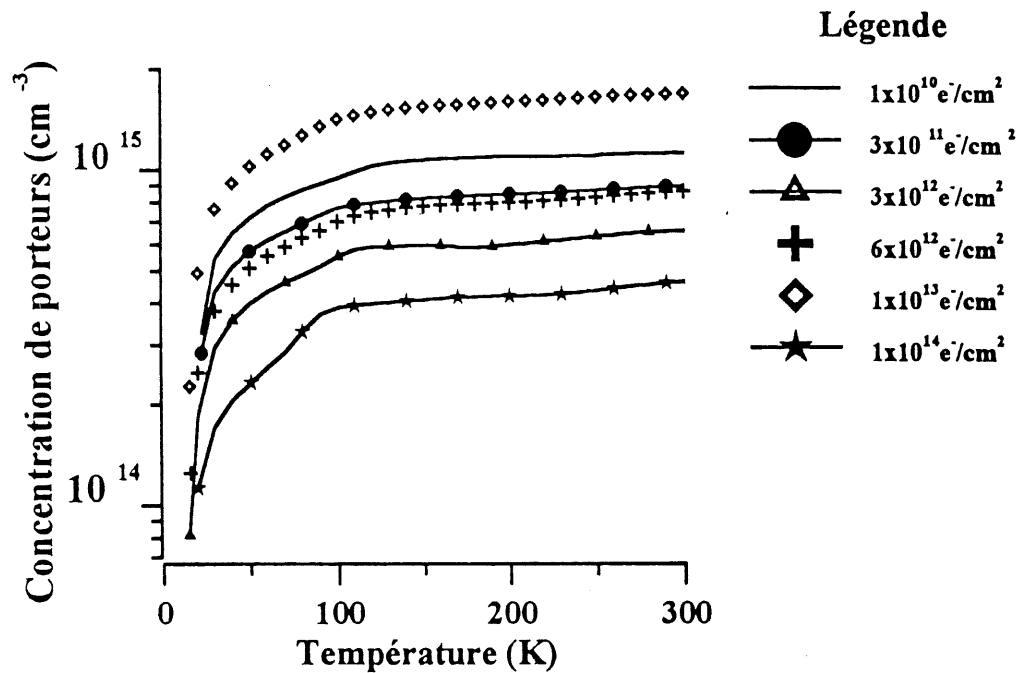


Figure IV-1: Variation de la densité de porteurs en fonction de la température et en fonction de la fluence.

Par conséquent, le système acquiert une structure plus ordonnée et transite vers un état plus proche de l'équilibre. D'autre part, des mesures de transport effectuées sur du GaAs irradié aux électrons ²⁷ ont montré une augmentation de la concentration des porteurs aux faibles fluances avant que la détérioration ait lieu aux fortes doses. Par ailleurs, comme nous allons le voir avec les résultats obtenus par DLTS, un niveau profond (EL12) tend à disparaître aux faibles fluances. Cette observation met en évidence une certaine amélioration du cristal dont l'interprétation demeure obscure. Cette amélioration aurait peut-être comme conséquence une augmentation de la mobilité telle que rapportée par Ghamlouch et al ^{27,73} et par Aukerman et Graft ¹⁸.

Nos mesures par effet Hall nous ont permis d'observer trois niveaux donneurs tels que montrés à la figure IV-2. Des valeurs typiques de leur position en énergie ainsi que les concentrations associées sont données par le tableau IV-1. Dans le GaAs épitaxié, un état hydrogénoïde existe déjà avec une énergie d'activation de l'ordre de 5 meV ⁷⁴. C'est raisonnablement le premier niveau (8 ± 3 meV) que nous avons observé. Le deuxième niveau (40 ± 3 meV) était observé par Pons et Bourgoin ⁷, Bardeleben et al ⁷⁵ et Loualiche et al ⁹. Il était attribué à une lacune d'arsenic (V_{As}). Enfin, le dernier niveau à 165 ± 20 meV du minimum de la bande de conduction (BC) peut être attribué à EL14 observé également par DLTS. Selon Pons et Bourgoin ⁷, les énergies d'activation $E_1 \approx 40$ meV (la lacune V_{As}) et $E_2 \approx 140$ meV correspondent à deux états de charge d'un même défaut.

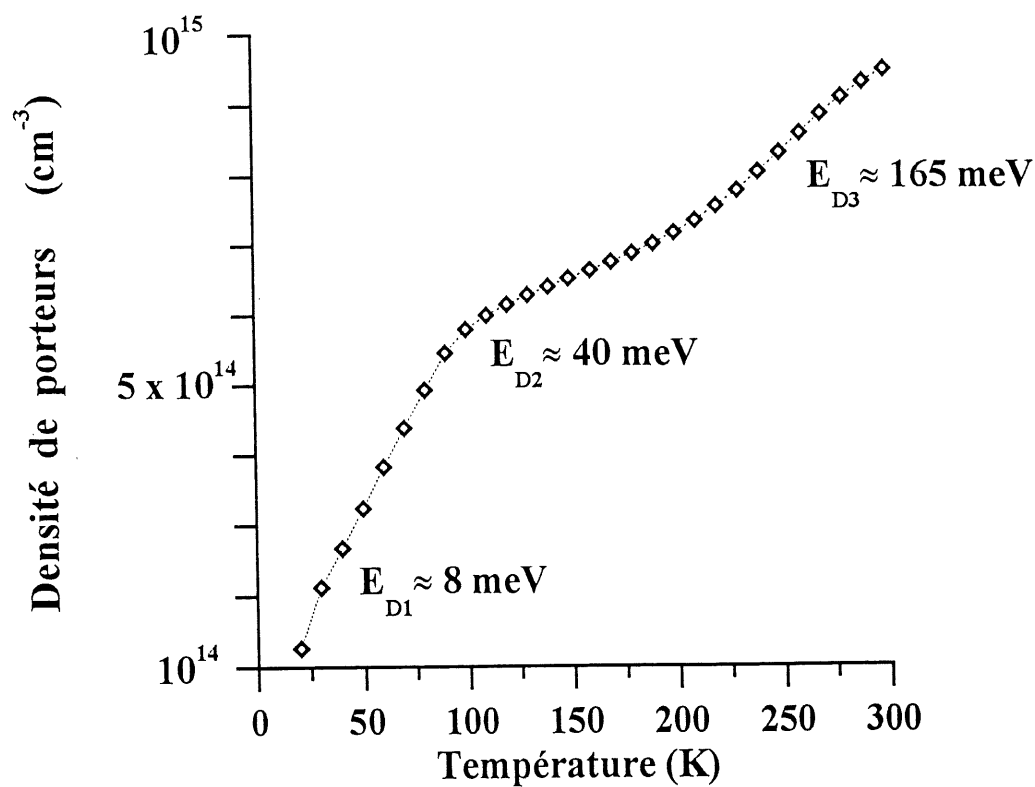


Figure IV-2: Observation de trois niveaux donneurs.

Tableau IV-1: Énergie d'activation ainsi que les concentrations associées des 3 niveaux donneurs.

E_{D1} (meV)	N_{D1} (10^{14} cm^{-3})	E_{D2} (meV)	N_{D2} (10^{14} cm^{-3})	E_{D3} (meV)	N_{D3} (10^{14} cm^{-3})
8 ± 3	5 ± 2	40 ± 3	3 ± 1	165 ± 20	1 ± 0.5

Comme il était possible de mesurer l'énergie seuil (T_d) de déplacement d'atomes dans du GaAs ⁷⁶ et sa dépendance de l'orientation ⁷⁷ du faisceau d'électrons incidents ainsi que le rapport d'anisotropie ^{77,78} pour la plupart des défauts détectés après irradiation dans les directions [111] des sous-réseaux de Ga et de As, il est établi pour les raisons qui suivent que ces défauts sont primaires: i) ils sont créés à une très faible température (4K), ii) leur taux d'introduction étaient de même ordre que ceux calculés à partir de T_d pour des déplacements primaires et iii) ces défauts sont indépendants aussi bien de la nature et de la concentration de l'impureté dopante que du mode de croissance ⁷. Par ailleurs, la variation du rapport d'anisotropie étudiée pour les deux niveaux $E_C - 40$ meV et $E_C - 140$ meV ⁷ montre que ces défauts appartiennent au sous-réseau de As. Tout deux doivent leur origine à la lacune d'Arsenic, V_{As} , donc à deux états de charge différents. Le premier étant la lacune isolée; l'autre étant la paire Frenkel, $V_{As}-As_i$. La mobilité d'un défaut est probablement induite par l'énergie libérée par la recombinaison des porteurs sur le site du défaut; ceci était illustré par injection de porteurs minoritaires ⁷⁹.

Selon nos résultats et comparés à ceux non irradiés, les échantillons irradiés à 10^{10} , 3×10^{10} et 6×10^{10} e⁻/cm² n'ont exhibé aucune différence dans les mesures de la mobilité de Hall et de la résistivité. Ceci n'était pas le cas pour les mesures par DLTS, une technique nettement plus sensible. Aux faibles et moyennes fluences électroniques (de 10^{10} jusqu'à 10^{13} e⁻/cm²) les valeurs de N_{D1} et de N_{D2} fluctuent autour des valeurs mentionnées dans le tableau IV-1 pour finir par diminuer aux plus fortes doses. La diminution de N_{D1} est accompagnée

d'une augmentation de E_{D1} . Cette corrélation entre la densité d'une impureté et son énergie d'activation n'est pas surprenante; elle était établie depuis des années par Debye et al ⁸⁰. Par ailleurs, nous avons constaté une importante augmentation de la quantité $(N_{Ds} - N_A)$ pour la dose de $10^{13} \text{ e}^- \text{cm}^{-2}$. Cette observation était rapportée par Szentpali et al ⁸¹ qui utilisaient des fluances 100 fois plus fortes. Après irradiation, ils notaient une augmentation de $(N_{Ds} - N_A)$ sur une profondeur de $0.2 \mu\text{m}$ au dessous du contact Schottky. Dans notre cas, l'effet net de cette augmentation s'est manifesté par une augmentation de la concentration de porteurs libres aussi bien aux basses températures (là où la diffusion par impuretés ionisées est dominante) qu'aux fortes températures (là où la diffusion par les phonons optiques polaires est dominante). Cependant, ceci conduit aussi à une augmentation de la mobilité uniquement autour de 80 K; voir figure IV-3. Ce comportement était observé par Ghamlouch et al ⁷³. Ceci nous invite à penser qu'une diminution de la densité des centres diffuseurs pourrait découler d'une diminution de N_A . La réduction de la compensation peut alors permettre une augmentation de la densité de porteurs libres telle qu'observée. $(N_{Ds} - N_A)$ diminue aux plus fortes fluances. Le tableau IV-2 nous en résume quelques valeurs.

Tableau IV-2: Variation de $N_{Ds} - N_A$ avec la fluance.

Fluance ($\text{e}^- \text{cm}^{-2}$)	1×10^{10}	6×10^{11}	1×10^{13}	6×10^{13}	1×10^{14}
$N_{Ds} - N_A$ (10^{14} cm^{-3})	2.5 ± 0.3	3.5 ± 0.3	4.5 ± 0.3	2 ± 0.3	1.5 ± 0.3

IV.1.2. Variation de la mobilité en fonction de la dose

Dans les composants électroniques, la mobilité est un paramètre d'importance considérable. Elle est en étroite corrélation avec le comportement des dispositifs et leurs fréquences de réponse. Aux faibles champs électriques, la vitesse des porteurs est proportionnelle à la mobilité. Par conséquent, plus la mobilité est élevée plus la fréquence de réponse est grande. Aux forts champs électriques, la vitesse est constante et la mobilité perd son sens. Il y a plusieurs notions de mobilité: la mobilité microscopique, calculée à partir de concepts de base, elle décrit la mobilité des porteurs dans leurs bandes respectives; la mobilité de conduction est la mobilité qui détermine la conductivité ou la résistivité des semiconducteurs; la mobilité de Hall est déterminée à partir de l'effet Hall, elle diffère de celle de conduction par un facteur qui dépend des processus de diffusion et finalement la mobilité d'entraînement qui, quant à elle, est mesurée lorsque les porteurs minoritaires se déplacent dans un champ électrique, c'est donc une mobilité dans une orientation donnée.

À certaines faibles fluances (comme $6 \times 10^{11} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ entre autres), nous avons observé une légère augmentation de la mobilité telle que la figure IV-3 le montre. Ce comportement était observé par Aukermann et Graft¹⁸. Déclaré hors des erreurs expérimentales et jugé hors des objectifs de leur publication, ces auteurs ne donnaient aucune explication à ce phénomène. Plus tard, ce même comportement était observé par Ghamlouch^{27,73}. Il est surprenant de voir qu'une augmentation de la densité de porteurs soit accompagnée d'une

augmentation de la mobilité. En effet, nous croyons que la diffusion électron-électron doit augmenter elle aussi, rendant ainsi les mesures de la mobilité moins sensible à l'effet d'ordre induit par l'irradiation.

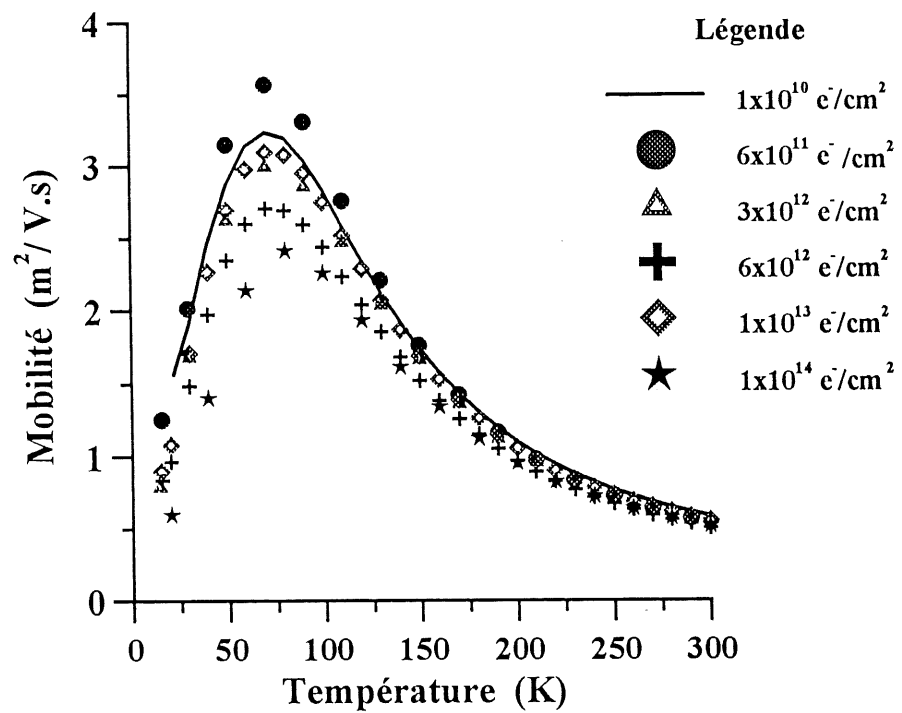


Figure IV-3: Évolution de la mobilité versus la température et versus la fluence.

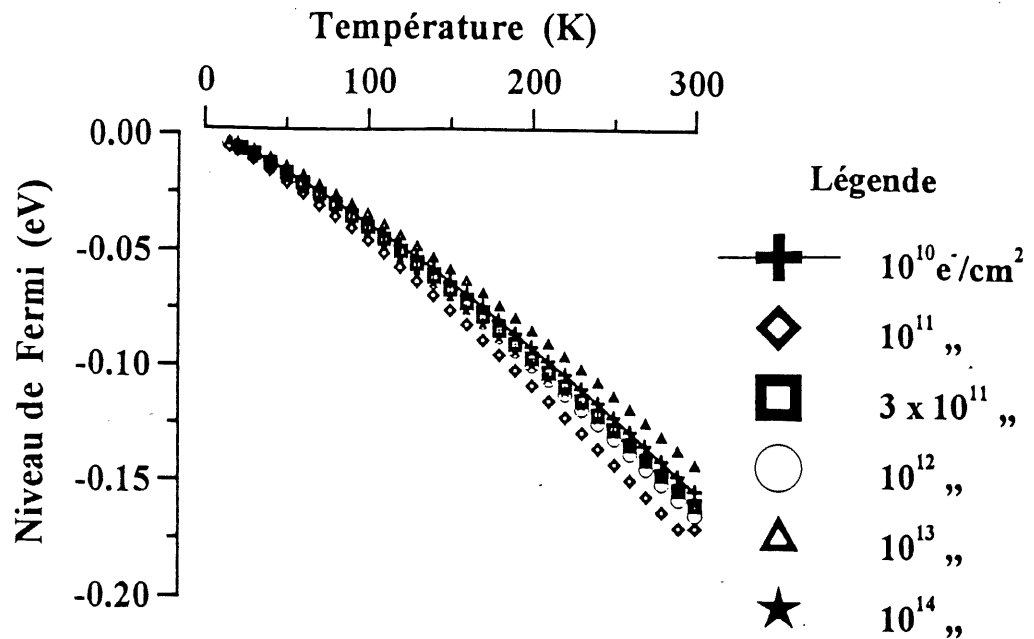
D'une part, l'éventuelle diffusion de l'Au-Ge dans la couche active, les effets de surface et d'interface qui exigent une correction de l'épaisseur de la couche ^{82,83} active,

l'inégalité de séparation contact-bord de l'échantillon peuvent causer une disparité des données d'un échantillon à l'autre. D'autre part, la non homogénéité spatiale de l'échantillon (dopage inhomogène par exemple) peut nous conduire à des conclusions erronées: l'augmentation de la mobilité ne serait plus due à une amélioration de la structure du cristal, mais plutôt à la présence de certaines inhomogénéités (des impuretés par exemple). Maintenant, il importe de diviser les inhomogénéités en trois catégories ⁸⁴ selon leurs dimensions: i) les inhomogénéités microscopiques ^{85,86} sont celles dont la taille est comparable au libre parcours moyen de l'électron (ou à la longueur de Debye); ii) les inhomogénéités intermédiaires ⁸⁶⁻⁹⁰ sont celles dont les tailles sont plus grandes que le libre parcours moyen de l'électron mais plus petites que la taille de l'échantillon et finalement iii) les inhomogénéités macroscopiques ⁹¹⁻⁹³ qui sont d'une si grande taille que la géométrie de l'échantillon doit être prise en considération. Les effets des divers types d'inhomogénéités sur la mobilité des semiconducteurs étaient théoriquement traités par Beer ⁹⁴ et par Bate ⁹⁵.

Des valeurs de mobilité étrangement élevées étaient observées dans le silicium ⁹⁶ et dans le GaAs ^{97,98}. Dans le premier cas, un traitement au HF (fluorure d'hydrogène) induit une couche d'accumulation à la surface d'un échantillon de type n initialement très résistif. Dans le second cas, la croissance de GaAs était réalisée dans une atmosphère riche en métal (Ga). Bate ⁹⁵, Wolfe et Stillman ⁹⁹ ont traité les effets causés par une inhomogénéité conductrice. Lorsque les conditions de dopage sont favorables à ces effets, ces derniers seront particulièrement vus à la température de l'azote liquide plutôt qu'à l'ambiante. Dans

le but d'expliquer l'anomalie que constituent certaines valeurs expérimentales assez élevées de la mobilité, Wolfe et Stillman⁹⁸ avaient développé un modèle théorique. Ils étaient arrivés à la conclusion suivante: les propriétés électriques peuvent être dominées par l'inhomogénéité et alors une haute mobilité n'indique pas automatiquement une haute qualité de l'échantillon.

Par ailleurs, si l'effet de l'irradiation est d'introduire des défauts de signes opposés à ceux déjà existants, il pourrait y avoir éventuellement soit annihilation soit regroupement par paires; le potentiel coulombien est fortement réduit et la diffusion électronique est alors diminuée: la mobilité augmente. Si par contre les défauts chargés demeurent non appariés, le potentiel coulombien dû à un défaut quelconque est modifié par les défauts voisins et écranté par les porteurs libres (électrons et trous). Toutefois, ce potentiel demeure effectif jusqu'à une distance égale à la moitié de la moyenne séparant deux voisins^{44,45} et la mobilité est faible aux basses températures. Malgré les diverses complications énumérées précédemment, nous voyons tout de même que la mobilité croît plus avec les faibles doses aux basses températures (autour de 80 K). D'après nos mesures, la figure IV-4 montre la variation du niveau de Fermi, E_F , avec la température et avec la fluance. Nous voyons que E_F s'éloigne de la bande de conduction de 160 meV environ lorsque la température est augmentée de 20 à 300 K. Par contre, aucune variation notable avec la fluance n'est observée.



La figure IV-4: Variation du niveau de Fermi avec la température et avec la fluance.

IV.2. Résultats et interprétation des mesures par DLTS

IV.2.1. Résultats de l'avant et de l'après irradiation aux électrons

Variation de la densité des pièges avec la fluance

Nos mesures par la technique DLTS nous ont révélé ce qui suit:

- ◆ le piège EL2, situé à 780 meV au-dessous de la bande de conduction (BC), n'est pas affecté jusqu'à une fluance de $1 \times 10^{14} \text{ e}^-/\text{cm}^2$;

- ◆ le piège EL12, à 770 meV au-dessous de la BC, a tendance à disparaître aux faibles fluances. Le taux de suppression étant de 0.1 cm^{-1} ;
- ◆ le piège EL6, à 380 meV au-dessous de la BC, est introduit au taux de 0.3 cm^{-1} ;
- ◆ le piège EL14, à 220 meV au-dessous de la BC, est non-affecté.

Nous montrons à la figure IV-5 l'évolution des concentrations des pièges (au maximum du pic DLTS) en fonction de certaines doses d'irradiation. Avec les échantillons non irradiés, nous avons observé trois pics correspondant respectivement aux défauts EL2, EL12 et EL14. Après irradiation, nous avons noté que les concentrations des pièges EL2 et EL14 sont non-affectées; tandis que celle de EL12 est fortement réduite par les faibles fluances. Elle ne rejoint sa valeur de l'avant irradiation qu'à une fluance de 6×10^{13} . N'oubliant pas la limite de sensibilité de l'appareillage DLTS (nous y reviendrons), le défaut EL6 ne commence à être visible qu'à partir de la dose de $3 \times 10^{12} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Nous pouvons donc penser que la radiation restructure les niveaux profonds conduisant ainsi à une augmentation de la concentration des porteurs dans le cas des échantillons faiblement irradiés. Le maximum de la densité des porteurs correspond à une fluance de $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. D'une manière concomitante à la diminution de la concentration du piège EL12, la concentration de porteurs et l'intensité de photoluminescence (PL) passent par un maximum. Ainsi, nous voyons que la variation des propriétés optiques et de transport sont reliées à la nature et à la densité des pièges. Certaines de ces propriétés peuvent être améliorées par l'usage d'une irradiation à une fluance optimale. Comme nous l'avons mentionné dans le

paragraphe précédent, certains auteurs ont rapporté une amélioration des propriétés électriques des composés III-V sous l'influence de faibles doses d'irradiation. Le tableau IV-3 récapitule certaines appellations rencontrées dans la littérature des différents niveaux, leur section efficace, leur taux d'injection (lorsque disponible) et les références correspondantes. Les sections efficaces étaient calculées en faisant usage d'une méthode empirique proposée par Martin et al ¹⁰⁰. Par ailleurs, la figure IV-6 nous résume les positions des niveaux observés et leurs origines lorsque connues.

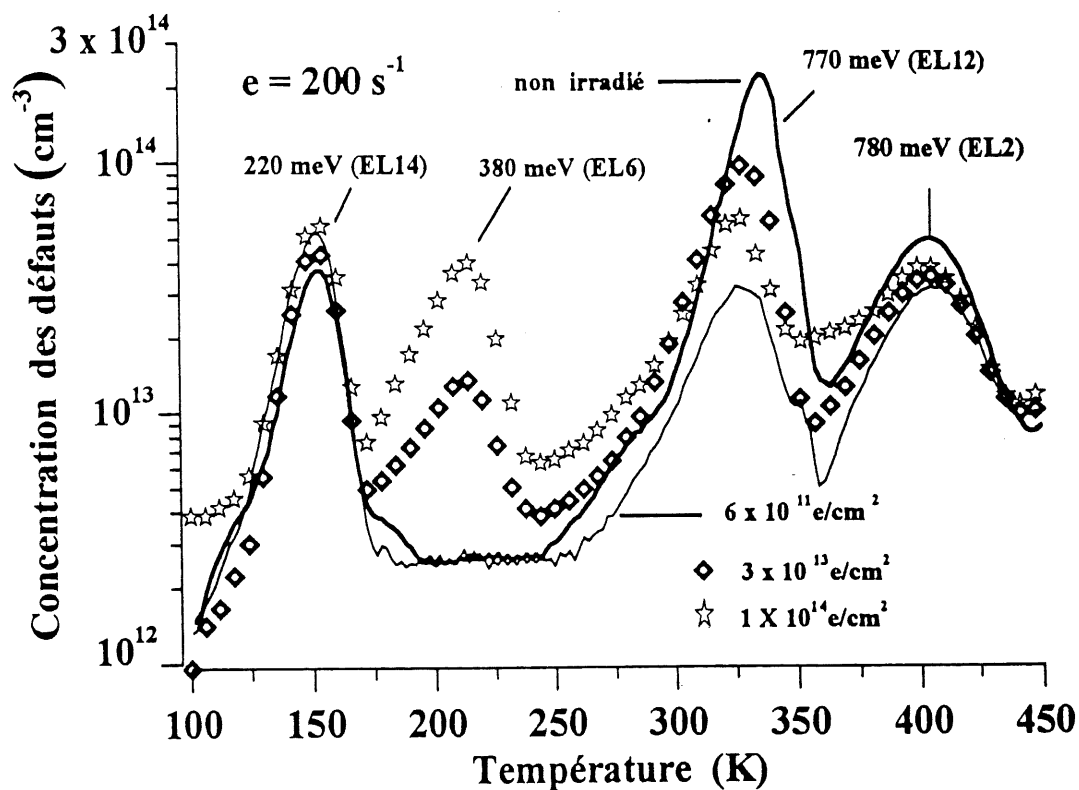


Figure IV-5: Signal DLTS montrant la variation des concentrations de chacun des niveaux avec la fluence.

Tableau IV-3: Résumé des positions en meV des divers défauts observés et leur section efficace apparente.

Nom	Énergie d'activation (meV)	Section efficace (10^{-14} cm^2)	Taux d'injection (cm^{-1})	Type de Croissance et d'irradiation	Référence
Défaut 1					
EL2	780 ± 40	3-7	0	MOCVD. Avant et après irradiation	Ce travail
EL2	825	8-17	N/D	VPE	[100]
EL1	780	1.0	N/D	Massif, dopé Cr	[100]
EL2	810	14	N/D	LEC non dopé	[101]
EL2	810	10	N/D	Massif	[102]
?	820 ± 20	1.7 ± 1.0	N/D	Épitaxie (OMVPE)	[103]
EH1	800 ± 20	25-100	N/D	MOCVD	[104]
EL2	740	?	N/D	MOVPE	[105]
?	780	5.7	4-14	LPE , irradié aux neutrons	[106]
Défaut 2					
EL12	770 ± 100	500	Voir fig.IV-8	MOCVD. Irradié aux électrons 7 MeV	Ce travail
EL12	780	490	N/D	VPE	[100]
Défaut 3					
bande U	560	0.61	?	Irradié aux neutrons	[106]

Nom	Énergie d'activation (meV)	Section efficace (10^{-14} cm^2)	Taux d'injection (cm^{-1})	Matériau	Référence
Défaut 4					
EL6	380 ± 80	1	0.30 ± 0.04	MOCVD. Irradié aux électrons 7 MeV	Ce travail
?	380	0.0145	?	LPE. Irradié aux neutrons	[106]
EL6	340	10	N/D	Massif	[102]
EL5	380	4	N/D	Massif	[102]
?	360 ± 20	?	N/D	Épitaxie OMVPE	[103]
EH5	380	?	N/D	MOCVD	[104]
I4	370	3	?	LEC. Irradié aux électrons 1 MeV	[107]
P1	360	0.69	0.01	Irradié aux électrons 1 MeV	[7]
EL5	420	5-20	N/D	VPE	[100]
EL6	350	15	N/D	Massif	[100]
Défaut 5					
EL14	220 ± 20	0.3	N/D	MOCVD. Irradié aux électrons 7 MeV	Ce travail
EL8	275	0.77	N/D	VPE	[100]
I6	190	0.46	?	LEC. Irradié aux électrons 1 MeV	[107]
E3	300	0.62	0.4	Irradié aux électrons 1 MeV	[7]
EL14	215	0.052	N/D	Massif	[100]
EL14	190	?	N/D	MOVPE	[105]
EH3	220	?	N/D	MOCVD	[104]

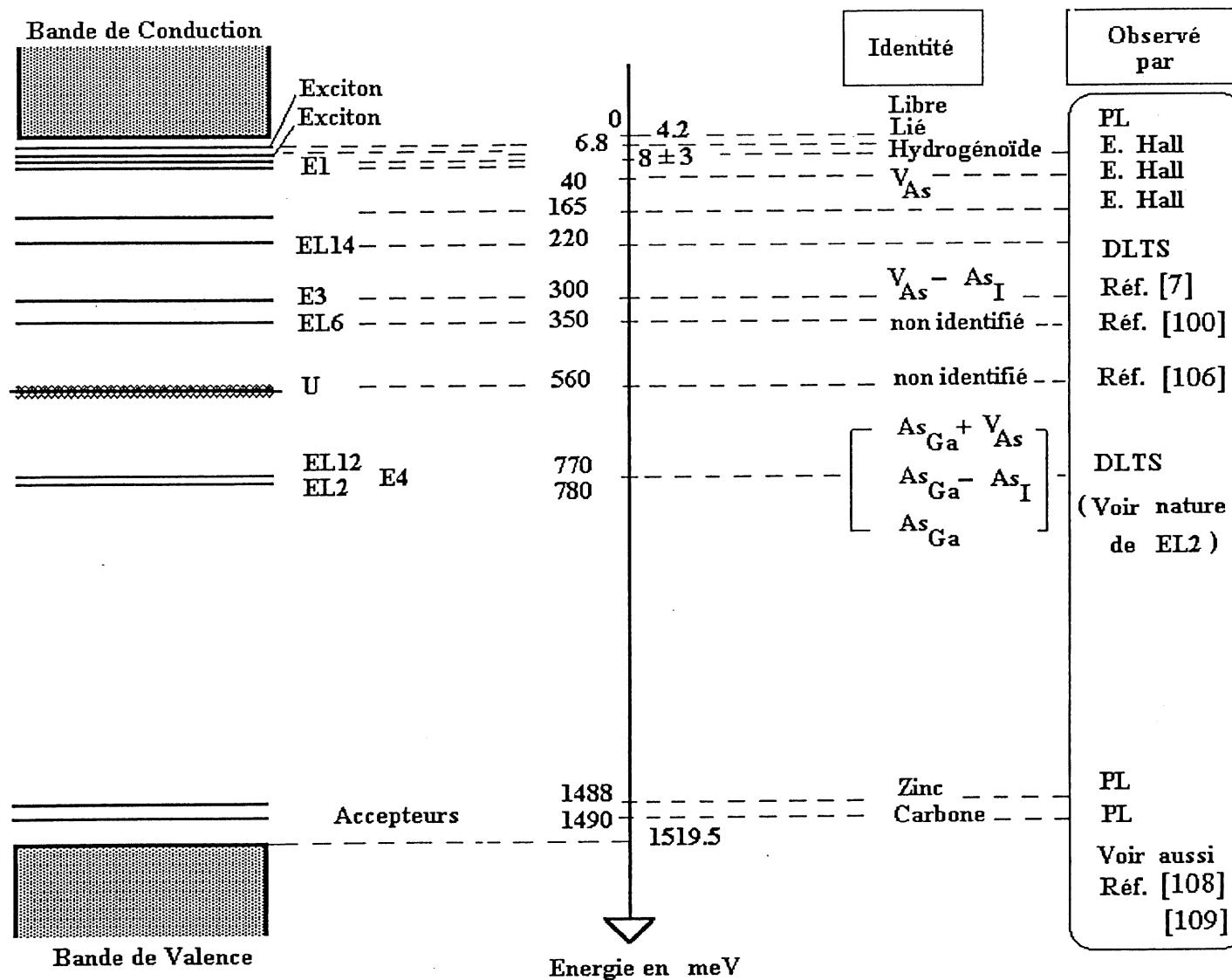


Figure IV-6: Défauts rapportés entre BC et BV. Identité lorsque connue.

Selon Omling et al ¹¹⁰, le niveau EL2 rapporté dans les échantillons non irradiés correspondait à deux niveaux dénotés par EL2₁ et EL2₂ situés respectivement à $E_C - 0.74$ eV et entre $E_V + 0.54$ et $E_V + 0.73$ eV. D'un autre côté et selon des mesures par spectroscopie infrarouge ^{111,112}, ces deux niveaux peuvent être attribués à l'arsenic en position antisite (As_{Ga}) et à son état ionisé. L'identité de ces deux défauts n'est malheureusement pas connue avec précision et continue d'être un sujet de controverse. Conformément à des mesures antérieures par DLTS, nous les dénotons EL2 et EL12.

Notons qu'outre les complications introduites par la connaissance inexacte des facteurs de dégénérescence, la section efficace peut être dépendante de la température. Les valeurs de σ_n et de E_T déduites de la courbe d'Arrhenius peuvent être complètement erronées. Cette complication est discutée en détail dans l'annexe A. Par ailleurs, compte tenu de la limite de résolution de l'appareillage de DLTS, nous ne pouvons dire que EL12 a été complètement détruit même s'il n'apparaissait pas dans le signal. En effet, un bon système DLTS ne peut détecter plus bas qu'un $\delta C_{max}/C_0 \approx 10^{-5}$ à 10^{-4} permettant ainsi la mesure d'une concentration de défauts de l'ordre de $(10^{-5} \text{ à } 10^{-4}) N_D$. Pour une concentration de dopant de 10^{15} cm^{-3} , nous pouvons mesurer une concentration de défauts de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} . Une meilleure sensibilité, permettant la mesure de $\delta C_{max}/C_0 \approx 10^{-6}$ a été réalisée par S. Misrachi et al ¹¹³. Par ailleurs, nous n'avons pas pu effectuer des mesures par DLTS sur des échantillons irradiés à des doses plus fortes que $10^{14} \text{ e}^- \text{cm}^{-2}$, car les échantillons devenaient trop résistifs.

Les variations des concentrations des pièges EL2, EL12, EL6 et EL14 versus la fluance sont montrées par les figures IV-7, IV-8 et IV-9 respectivement. Nous pouvons aisément remarquer que la concentration de EL2 n'est pas altérée pour toutes les fluances utilisées. Il en est de même pour EL14 qui ne voit sa concentration augmenter légèrement qu'à partir de 10^{14} e/cm^2 .

Quant à EL12, sa concentration diminue d'abord avec les plus faibles fluances pour remonter tranquillement et rejoindre sa valeur de l'avant irradiation (sans la dépasser) aux plus fortes doses. Il en découle que le caractère trop résistif atteint avec les plus fortes doses ($3 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$) ne peut être dû au seul effet de EL2. Cette constatation est le résultat de la gamme de faibles fluances (de 10^{10} à 10^{13} e/cm^2) jamais utilisées auparavant. Selon nous, le caractère trop résistif des échantillons doit son origine essentiellement à la création d'une grande concentration de EL6 et peut-être à l'effet simultané de tous les pièges présents. Par contre, une abondante littérature (Krambrock et Spaeth ¹¹⁴ entre autres) dit que seul EL2 joue le rôle dominant dans les propriétés électriques et optiques des semiconducteurs.

La figure IV-10 représente la variation de la résistivité versus la dose. Elle met en évidence une résistance 100 fois plus élevée dès qu'on passe à la fluance de $3 \times 10^{14} \text{ e/cm}^2$, dernière dose pour laquelle des mesures par effet Hall étaient possibles.

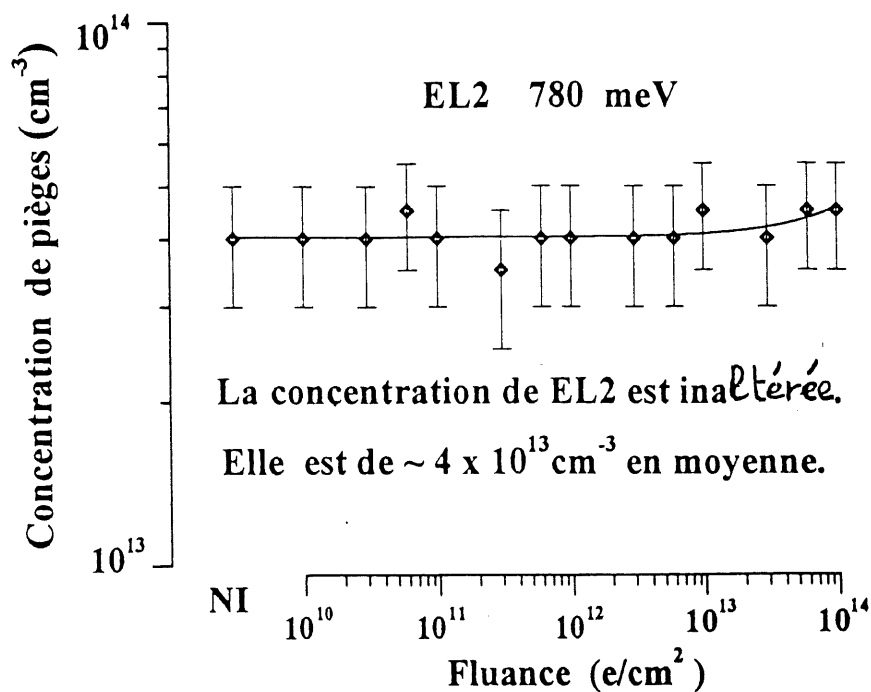


Figure IV-7: Variation de la concentration de EL2 versus la fluence.

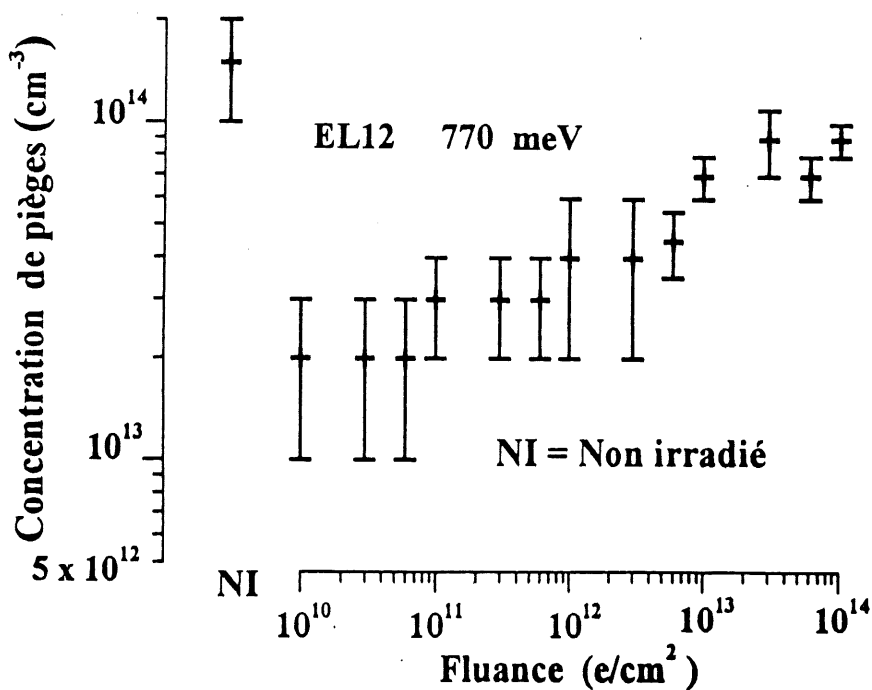


Figure IV-8: Variation de la concentration de EL12 versus la fluence.

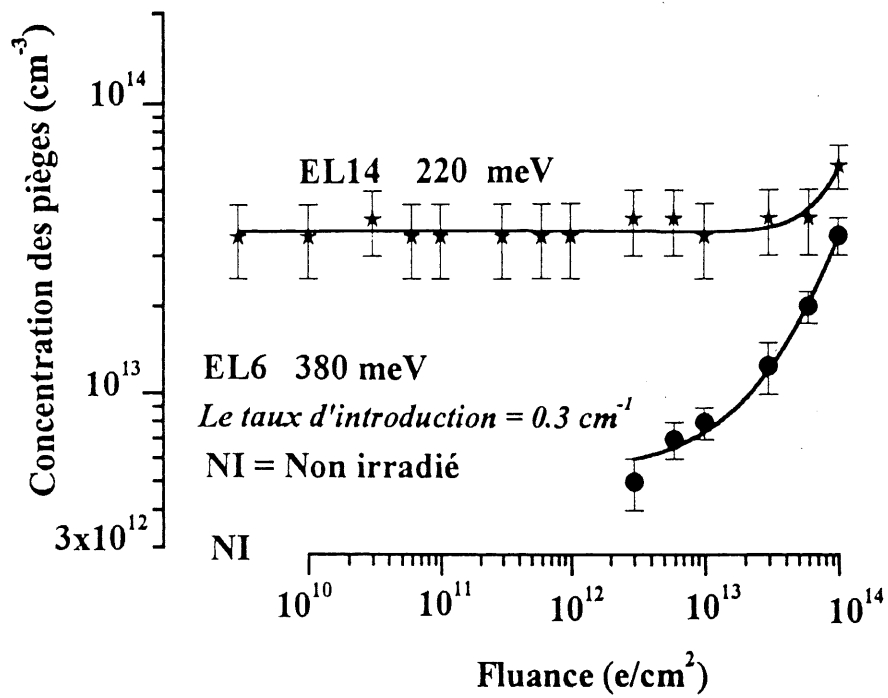


Figure IV-9: Variation des concentrations de EL6 et EL14 versus la fluance.

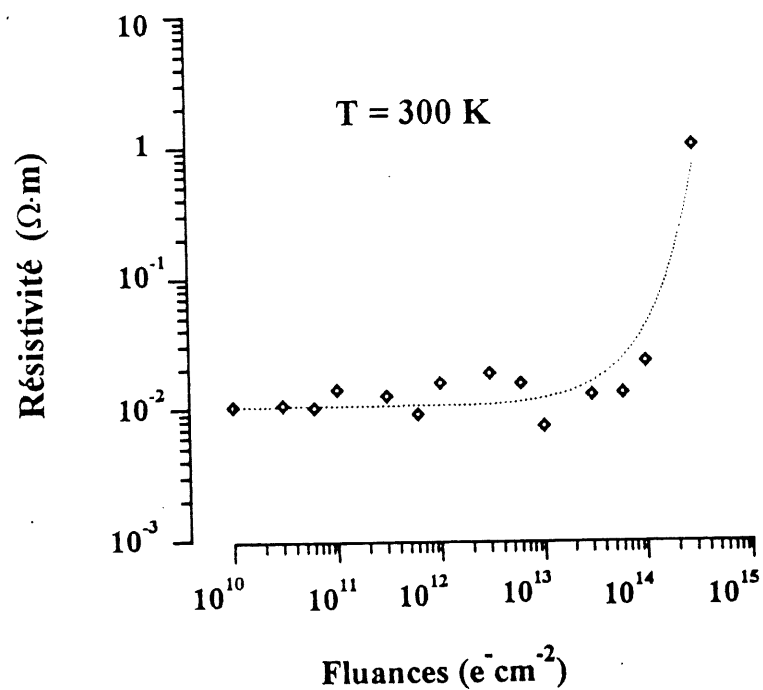


Figure IV-10: Variation de la résistivité versus la fluance (des mesures par effet Hall).

IV.2.2. Nature de EL2

Afin d'identifier EL2, plusieurs études et modèles étaient mis au point. Selon des études piézo-spectroscopiques des transitions optiques de EL2 ^{112,115,116} ce dernier était identifié comme un antisite isolé As_{Ga} . Afin d'expliquer l'état métastable, cette idée était supportée par la théorie de Dabrowski et Scheffler ¹¹⁷, de Chadi et Chang ¹¹⁸ et de Caldas et al ¹¹⁹. Selon d'autres études ¹²⁰⁻¹²², EL2 était proposé comme la paire de défauts ($\text{As}_{\text{Ga}} - \text{As}_i$). Les plus récentes suggestions ¹²³ concernant la nature du centre EL2 étaient $\text{V}_{\text{Ga}} \leftrightarrow \text{V}_{\text{As}} + \text{As}_{\text{Ga}}$ ou des complexes invoquant plusieurs As_{Ga} ^{124,125}. Dans tous les cas, la concentration de EL2 est d'autant plus grande que la croissance de GaAs s'effectue dans un environnement plus riche en arsenic. Cependant, la nature du défaut responsable de EL2 n'a pas encore été élucidée et continue d'être un sujet de débat, sinon de controverse.

IV.3. Résultats et interprétation des mesures par photoluminescence (PL)

Les spectres de photoluminescence (PL) que nous avons obtenus avec les échantillons non irradiés ne variaient que très peu (3%) de l'un à l'autre pourvu que la surface n'était pas altérée. Notons que la gravure chimique ou autre affecte fortement les signaux PL. Au cours de toutes nos mesures PL, un échantillon de GaAs non irradié était utilisé comme référence. Lorsque possible, les répliques phononiques étaient enregistrées. Dans une première tentative, nos spectres PL étaient lissés avec des sommes de Voigt (Σ lorentziennes + Σ gaussiennes)

et chaque pic était associé à une transition optique. Ce type de lissage était utilisé dans le but de tenir compte aussi bien des faibles couplages exciton-phonon (lorentzienne) que des forts couplages assurés par la présence d'impuretés (gaussienne) ^{126,127}. Cependant, vu que les pics n'étaient pas suffisamment résolus et que ce type de lissage utilise beaucoup de paramètres, aucun résultat consistant quant à la largeur à mi-hauteur des pics (i.e. le temps de vie) n'a pu être obtenu. Nous avons alors procédé par le meilleur des deux lissages: des gaussiennes. La figure IV-11 représente des spectres PL enregistrés à 14 K; elle montre les niveaux d'énergie au point Γ . L'intensité (I) d'une transition optique est donnée par la surface sous le profil de la gaussienne. La résolution limitée du spectromètre induit un élargissement de 0.025 meV. Ceci étant inférieur à 2% de la demi-largeur à mi-hauteur (Γ) obtenue par procédure de lissage; par conséquent, cet élargissement était négligé. Sur la figure IV-11 nous reconnaissons:

i) **l'exciton libre (FE)**: un trou libre et un électron libre, ayant des charges opposées, sont soumis à des interactions coulombiennes. L'électron peut donc tourner autour du trou, formant ainsi un exciton semblable à un atome d'hydrogène. Les niveaux d'énergie d'un tel système se déduisent de l'équation de Schrödinger:

$$E_{nX} = - \frac{\mu q^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{IV-1})$$

où q est la charge élémentaire de l'électron, h la constante de Planck, ϵ la constante diélectrique du milieu et μ la masse réduite, telle que $1/\mu = 1/m_n + 1/m_p$, m_n et m_p étant

respectivement les masses effectives de l'électron et du trou; n est un nombre entier supérieur ou égal à un. L'origine des énergies étant prise par convention au bas de la bande de conduction.

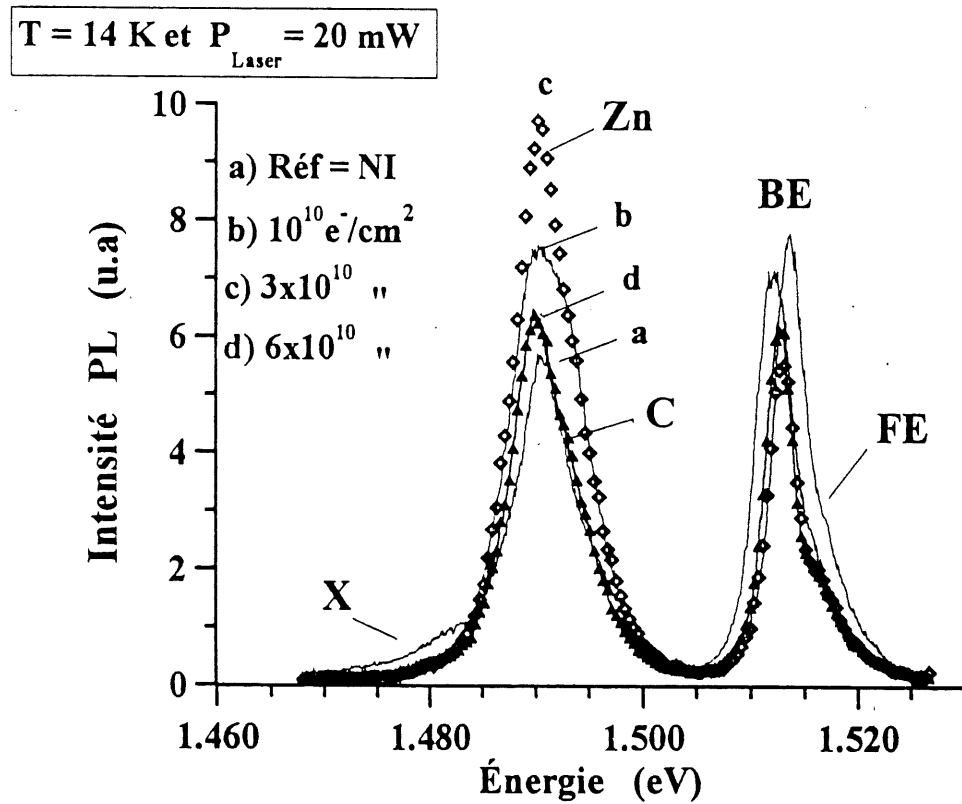


Figure IV-11: Intensité PL versus la fluence.

En se recombinant, les excitons libres émettent des photons d'énergie $h\nu = E_g - E_{nX}$, ce qui donne une série de raies correspondant aux différentes valeurs de n . L'intensité des raies varie en n^{-3} , la raie la plus intense correspond donc au niveau fondamental ($n = 1$).

La largeur des raies est due en partie à l'énergie cinétique de l'exciton. Dans GaAs ($m_n = 0.067 m_0$, $m_p = 0.48 m_0$, $\epsilon = 13.1 \epsilon_0$; m_0 étant la masse de l'électron libre et ϵ_0 la permittivité du vide), avec $E_{IX} = 4.2$ meV, nous avons observé (à 14 K) la recombinaison radiative correspondant au niveau fondamental de l'exciton libre à 1515.3 meV ($E_g \approx 1519.5$ meV autour de 20 K). La figure IV-12 représente la variation des écart-type des gaussiennes (associées aux FE) versus la fluance. En moyenne, la largeur de la raie est de 3.3 meV;

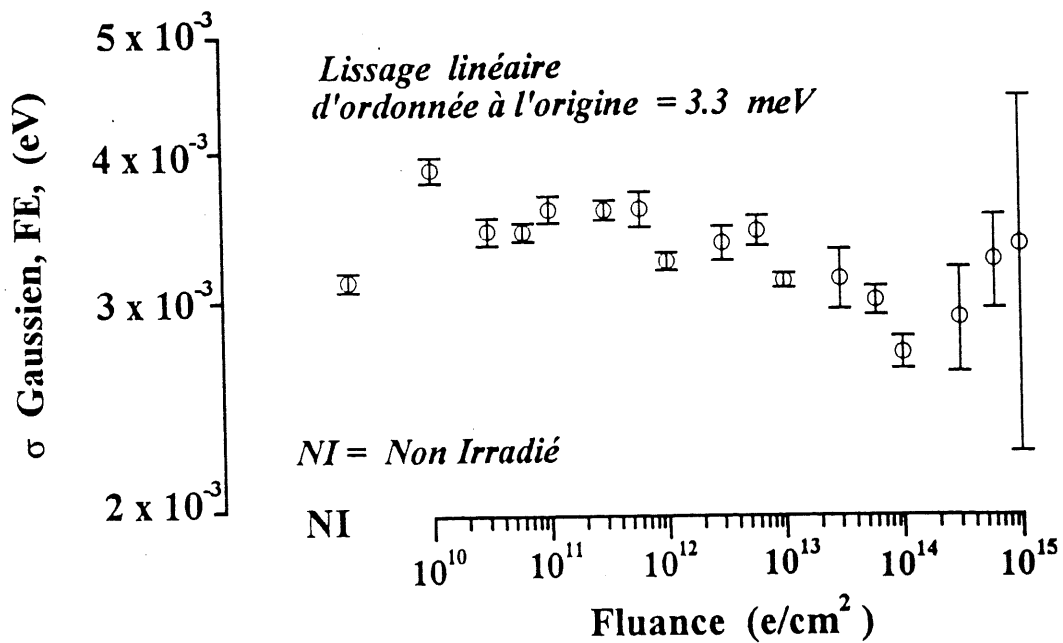


Figure IV-12: Ecart-type des gaussiennes associées au FE versus la fluance.

ii) l'exciton lié (BE): en présence d'impuretés (donneurs légers d'énergie d'ionisation E_D et accepteurs légers d'énergie d'ionisation E_A), on peut obtenir des excitons liés (BE) qui,

en se recombinant, donnent naissance à des raies très étroites dont l'énergie est plus faible que celle de recombinaison de l'exciton libre. On peut ainsi avoir les complexes excitoniques suivants ⁵⁹:

- exciton lié à un donneur neutre (D_0X) qui en se recombinant émet un photon d'énergie

$$h\nu(D_0X) = E_g - E_X - \alpha E_D, \quad (IV-2)$$

- exciton lié à un donneur ionisé (D^+X) qui en se recombinant émet un photon d'énergie

$$h\nu(D^+X) = E_g - E_X - \beta E_D, \quad (IV-3)$$

- exciton lié à un accepteur neutre (A_0X) dont l'énergie d'émission est

$$h\nu(A_0X) = E_g - E_X - \gamma E_A, \quad (IV-4)$$

- exciton lié à un accepteur ionisé (A^-X) dont l'énergie d'émission est

$$h\nu(A^-X) = E_g - E_X - \delta E_A; \quad (IV-5)$$

α , β , γ et δ sont des paramètres dépendant du matériau. Dans le GaAs, les énergies d'ionisation des donneurs légers sont très faibles et varient très peu ¹²⁸ d'un donneur à l'autre (de 5.77 à 5.89 meV). Les coefficients α et β étant très faibles, les positions énergétiques des recombinaisons (D_0x) et (D^+x) sont insensibles à la nature des donneurs. Les énergies d'ionisation des accepteurs légers varient de 26 à 40.4 meV ^{108,109}, mais avec $\gamma = 0.07$, la position en énergie de la recombinaison (A_0X) est elle aussi très peu sensible à la nature de l'accepteur. On ne peut donc utiliser les recombinaisons radiatives des excitons liés pour déterminer la nature chimique des impuretés. Toutefois, l'observation de l'exciton lié à 1512.7 meV (i.e. à 6.8 meV de la BC) nous suggère qu'il est associé au silicium puisque ce dernier est le contaminant majeur. La figure IV-13 représente la variation des écart-type des

gaussiennes (associées aux BE) versus la fluance. En moyenne, la largeur de la raie est de 1.1 meV;

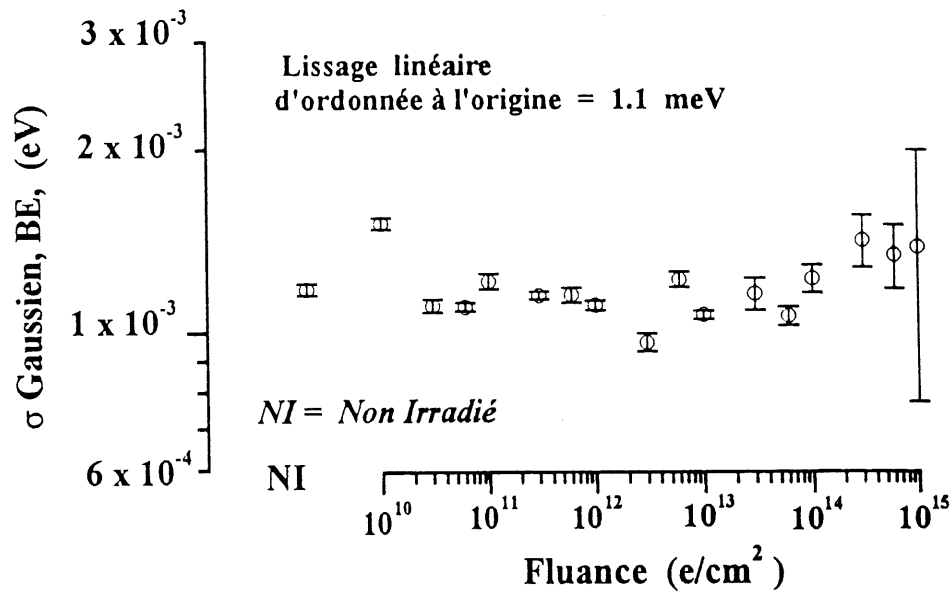


Figure IV-13: Ecart-type des gaussiennes associées au BE versus la fluance.

iii) **le carbone (C)** : cette impureté crée un accepteur à 1490 meV, i.e. à 29.5 meV de la bande de valence (BV) ^{108,109}. Le carbone constitue une impureté résiduelle dans les échantillons préparés par MOCVD. La figure IV-14 montre la variation des écart-type des gaussiennes associées aux transitions aboutissant sur le C ($e^- \rightarrow C$) versus la dose;

iv) **le Zinc (Zn)** : il crée un niveau accepteur à 1488 meV, i.e à 31.5 meV de la bande de valence ^{108,109}. La figure IV-15 montre l'évolution avec les fluances des écart-type des

gaussiennes associées aux transitions aboutissant sur le Zn ($e^- \rightarrow \text{Zn}$);

v) un pic **X** : il est situé à 1478.9 meV. Son identité est inconnue jusqu'à présent;

vi) le doublet de répliques phononiques (**PR**) (non montré sur la figure IV-11) : ce doublet est situé à 1453.5 meV; il correspond simultanément aux transitions invoquant le C et le Zn.

Tel que montré aux figures IV-12, IV-13, IV-14 et IV-15 rien que de faibles fluctuations dans les écart-type des gaussiennes ne sont observées. Ces fluctuations peuvent être attribuées à une inhomogénéité dans la gaufrette de GaAs et/ou à une interdépendance de nature complexe des comportements des défauts les uns vis-à-vis des autres. L'effet de l'irradiation aux électrons sur les spectres PL est montré à la figure IV-11. Nous y voyons une augmentation de l'intensité PL avec les faibles fluances avant qu'elle se dégrade inéluctablement avec les fortes doses. Le maximum de cette intensité a lieu à une fluance de $10^{12} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Notons aussi que l'intensité PL relative à la réplique phononique (PR) passe à son tour par un maximum au cours de l'augmentation graduelle de la fluance. Par ailleurs, la longueur de pénétration du laser utilisé est de 3 μm environ ⁸; le GaAs massif est alors exploré. Quant à la longueur de migration des défauts dans GaAs, estimée par Borkovskaya et al ²³, elle est de l'ordre de 3 à 5 μm . Puisque la transition PR implique les phonons optiques (i.e. le massif), une augmentation de l'intensité PL nous suggère une amélioration du massif: un effet d'ordre induit par l'irradiation. Ceci nous laisse raisonnablement croire qu'un phénomène de migration des défauts (vers la surface) est possible dans nos échantillons de 6.5 μm d'épaisseur. Notons également que les fluances conduisant au maximum de

l'intensité PL (10^{12} e⁻/cm²) et au minimum de la densité du défaut EL12 (10^{10} e⁻/cm²) ne sont pas les mêmes. Ceci nous amène à penser que d'autres niveaux sont également affectés par l'irradiation et influencent à leur tour le comportement électronique du cristal.

Sur les figures IV-16 et IV-17 respectivement, nous montrons les sommes des intensités PL des excitons ($I_{FE} + I_{BE}$) et des accepteurs ($I_C + I_{Zn}$). Afin d'éviter les effets des éventuelles fluctuations de la puissance du laser, de la température de l'échantillon et de la différence des contraintes (très probable) entre un échantillon et un autre nous montrons à figure IV-18 le rapport de ces sommes $(I_C + I_{Zn})/(I_{FE} + I_{BE})$. Une observation attentive des ces trois figures montre que le caractère oscillant de ce rapport d'intensité est dû essentiellement aux oscillations de la somme $(I_C + I_{Zn})$. Malheureusement, les raies associées au Zn et au C n'étaient suffisamment résolues pour pouvoir suivre, séparément, l'évolution de chacun des termes de cette somme. Ceci nous amène à penser qu'il existe un comportement et une corrélation de nature complexe entre défauts.

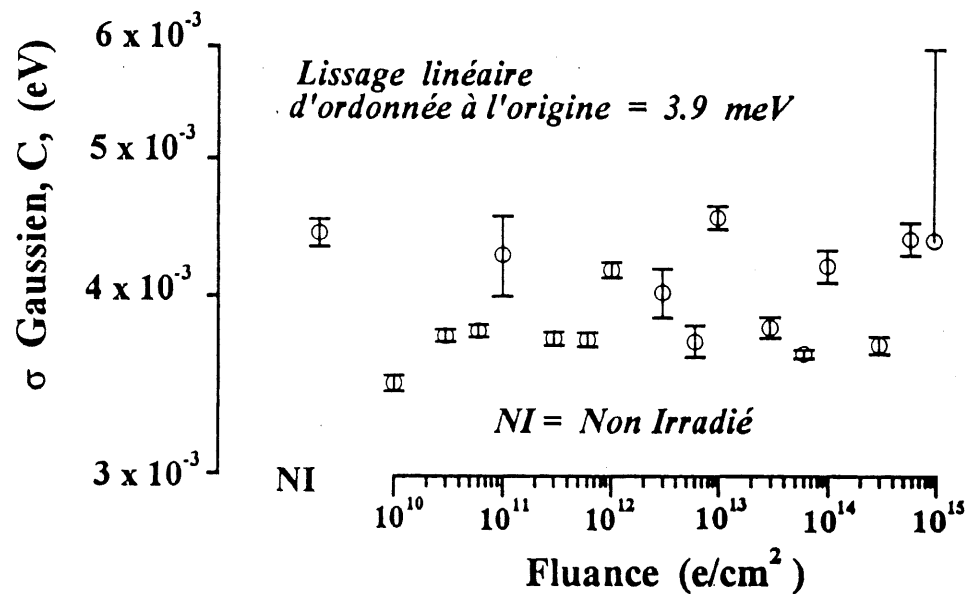


Figure IV-14: Ecart-type des gaussiennes associées au C versus la fluance.

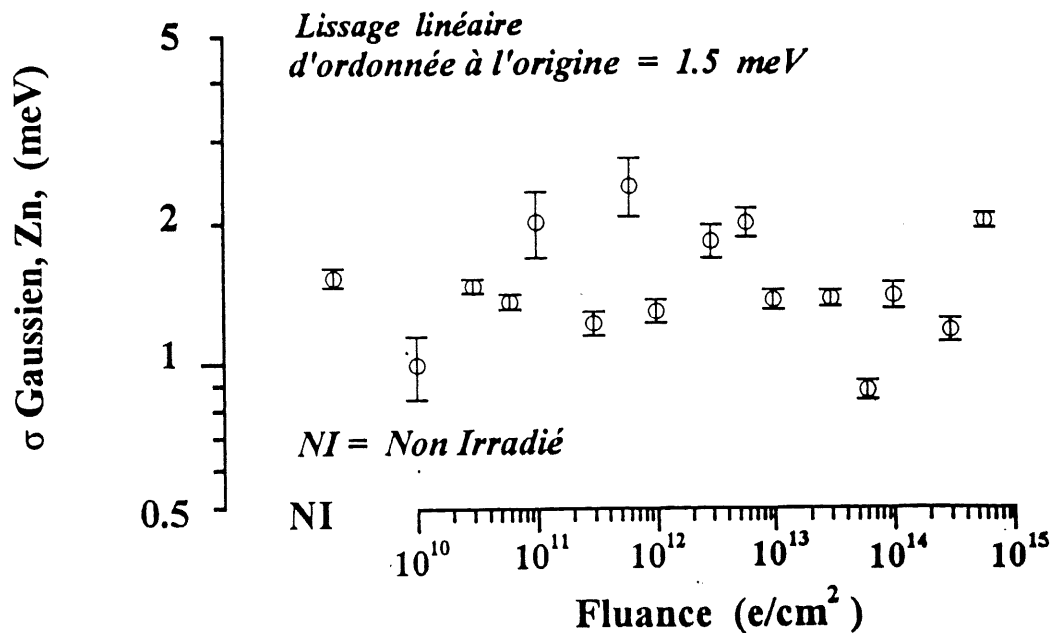


Figure IV-15: Ecart-type des gaussiennes associées au Zn versus la fluance.

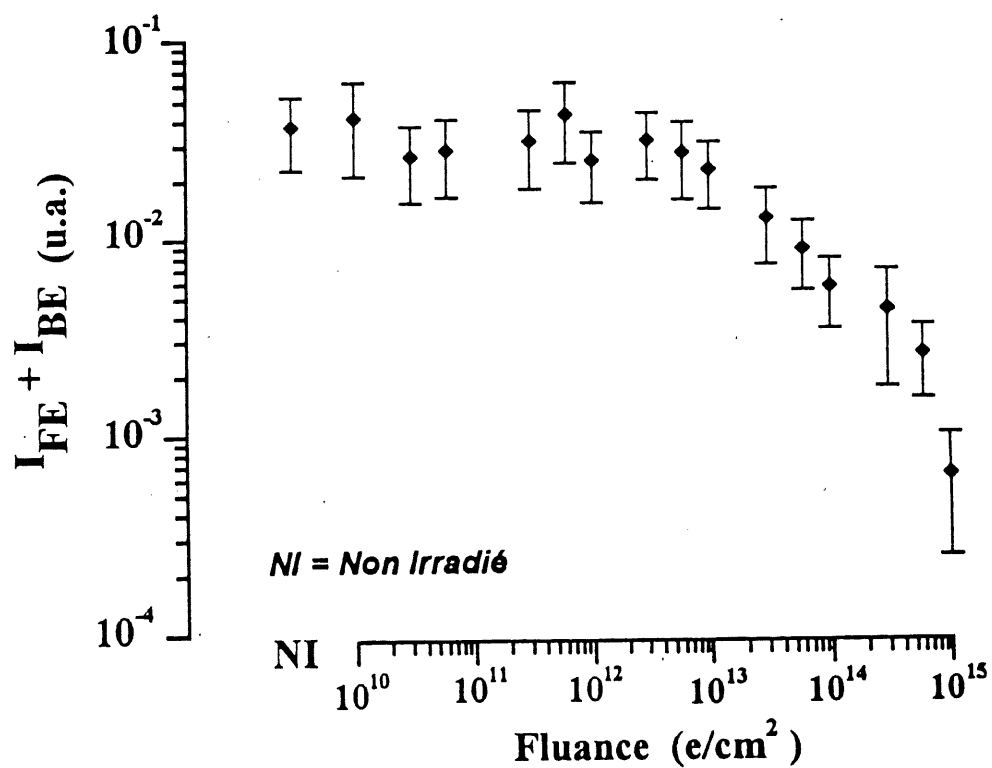


Figure IV-16: Variation de $(I_{BE} + I_{FE})$ versus la fluance.

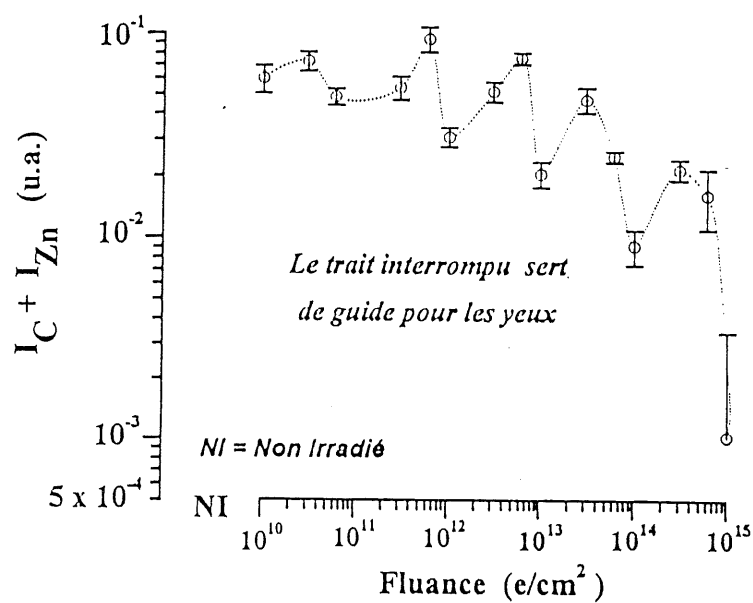


Figure IV-17: Variation de $(I_C + I_{Zn})$ versus la fluance

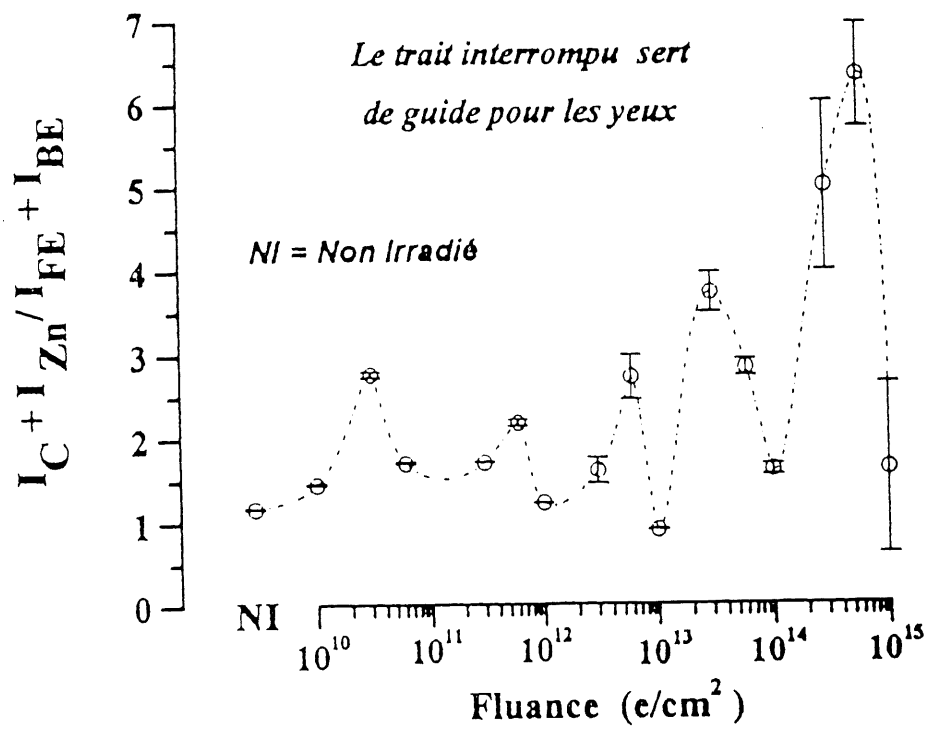


Figure IV-18: Variation du rapport $(I_C + I_{Zn}) / (I_{BE} + I_{FE})$ versus la fluance.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Nous avons étudié les effets de certains défauts introduits par une irradiation aux électrons (7 MeV) sur les propriétés optiques et de transport électrique du GaAs. Nous nous étions particulièrement intéressés aux effets des faibles fluances (de 10^{10} à 10^{13} e⁻ cm⁻²) sur des échantillons les plus purs possibles (non intentionnellement dopés). Les techniques expérimentales utilisées étaient de nature optiques (photoluminescence) et électriques (effet Hall et DLTS).

Par DLTS nous avons identifié certains défauts présents dans le GaAs avant et après l'irradiation; il s'agit de EL2, EL12 et EL14. EL6 est un défaut créé par l'irradiation dont la concentration devenait observable à partir de 10^{12} e⁻/cm². Par ailleurs, nous avons pu suivre l'évolution des concentrations et des positions (dans le gap) de chacun de défauts susmentionnés avec la fluance (de 10^{10} à 10^{15} e⁻ cm⁻²). Nous avons déterminé les taux d'injection de chacun des défauts et leur section efficace de capture. Par photoluminescence, nous avons identifié le carbone et le zinc comme impuretés (accepteurs). Les mesures de la mobilité de Hall et de la résistivité, dans une gamme de température allant de 15 à 300 K, nous ont donné les concentrations des porteurs libres de l'avant et l'après irradiation. Un lissage des données expérimentales nous a donné les paramètres suivants: E_{D1} , N_{D1} , E_{D2} , N_{D2} , E_{D3} , N_{D3} et $(N_{Ds} - N_A)$. Nous avons étudié les variations de ces paramètres avec la fluance ainsi que l'évolution de la position du niveau de Fermi avec la température et les doses.

Par ces trois techniques et avec les faibles fluances d'irradiation électroniques utilisées, nous avons réussi, dans une large mesure, à atteindre les objectifs que nous étions fixés à savoir la vérification que certaines propriétés du GaAs peuvent s'améliorer sous l'effet de faibles doses de radiation. En effet, une comparaison entre les divers paramètres de l'avant irradiation et ceux de l'après irradiation a été faite. Par mesures de l'effet Hall nous avons noté une augmentation de la densité de porteurs libres aux faibles doses, ainsi qu'une augmentation de la mobilité à basse température. Aux fortes doses, malgré l'augmentation de la densité des porteurs libres, nous avons remarqué une diminution des concentrations de donneurs (surtout N_{D1}) et une tendance d'augmentation des énergies d'activation. Seulement les donneurs peu profonds (N_{Ds}) exhibent une augmentation aux moyennes fluances suivie d'une diminution aux fortes doses. Ce comportement est probablement dû à la création (par irradiation) du niveau profond, EL6. L'augmentation de la densité des porteurs libres et de la mobilité est consolidée par les résultats de photoluminescence et DLTS. En effet, aux faibles doses, les signaux PL ont augmenté comparativement à ceux de l'avant irradiation. D'autre part, EL12 montrait une tendance inédite de disparition sous l'effet des faibles fluances. Ceci nous amène à penser que les interactions entre les centres de recombinaison (les impuretés, les défauts de structure ou les complexes) et les défauts générés par l'irradiation conduisent à la formation de nouveaux centres complexes et inactifs ou à des défauts plus mobiles qui migrent vers les interfaces. Il est fort probable que les interactions entre les défauts complexes (à l'interface) et ceux simples provenant du massif entraînent une modification des premiers et une annihilation des seconds. Le cristal acquiert alors une structure plus ordonnée (dans le cas des faibles fluances) et transite vers un état plus proche

de l'équilibre. De plus, il semble que le caractère très résistif des échantillons ne soit pas dû à EL2 seul. En effet, sa concentration et sa position dans le gap sont non-affectées pour toutes les doses utilisées alors que nous avons enregistré des résistances 100 fois plus élevées aux fortes fluances.

Notons qu'une inhomogénéité dans le cristal (dopage inhomogène) par exemple peut camoufler l'effet des faibles fluances de radiation et conduire dans certains cas à l'observation d'une mobilité élevée. Pour surmonter cette complication, nous suggérons une étude de la dépendance du coefficient de Hall (R_H) en fonction du champ magnétique (B). On s'attend à ce qu'une inhomogénéité dans l'échantillon conduise à une augmentation de R_H avec B pouvant réduire ou éliminer la variation (attendue) due au facteur de Hall (r_H). Ainsi, si la dépendance en B de R_H présente une anomalie, les propriétés électriques de l'échantillon doivent être probablement dominées par la présence de l'inhomogénéité. Quant à la tendance de disparition de EL12 supposée due à une migration vers la surface (ou l'interface), elle peut être examinée de plus près en mesurant (par DLTS) la variation de la concentration des niveaux profonds avec la profondeur de la zone de déplétion. Enfin, afin d'avoir plus d'informations sur la distribution des défauts, nous proposons l'opération de recuit. En effet, chacun des processus: migration, recombinaison, formation et dissociation des complexes est caractérisé par une énergie d'activation. À une température donnée, le recuit correspond à une diminution donnée de la concentration d'un défaut versus le temps. L'étude de leurs cinétiques de recuit fournit des informations sur les distributions des puits (vis-vis des défauts), des défauts et éventuellement leur nature.

ANNEXE A

ÉNERGIE D'ACTIVATION, SECTION EFFICACE

La relation qui relie le coefficient d'émission à la section efficace est donnée par:

$$e_n = \sigma_n v_n N_c \exp\left(\frac{E_c - E_T}{KT}\right) \quad (\text{A-1})$$

Cette relation est fréquemment utilisée pour déterminer E_T et σ_n . Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, lorsque σ_n est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine par extrapolation de $\ln(T^2/e_n)$ versus T^{-1} , de considérables erreurs peuvent en découler. En effet, selon des considérations thermodynamiques ¹²⁹ nous pouvons écrire les définitions suivantes:

$$G = H - TS \quad (\text{A-2a})$$

$$H = E + pV \quad (\text{A-2b})$$

où G est l'énergie libre de Gibbs, H est l'enthalpie, E est l'énergie interne, T est la température, S est l'entropie, p est la pression et V est le volume. L'énergie requise pour exciter un électron d'un centre de génération/recombinaison vers la bande de conduction est donnée par ΔG_n ^{130,131}. L'équation (A-1) devient alors:

$$e_n = \sigma_n v_n N_c \exp\left(\frac{-\Delta G_n}{KT}\right) \quad (\text{A-3})$$

À partir de (A-2a), $\Delta G_n = \Delta H_n - T\Delta S_n$ pour une température constante. Lorsque substitué dans (A-3), le taux d'émission devient:

$$e_n = \sigma_n X_n v_n N_C \exp\left(\frac{-\Delta H_n}{KT}\right) \quad (\text{A-4})$$

où $X_n = \exp(\Delta S_n/K)$ est un “facteur d'entropie”, qui exprime le changement d'entropie accompagnant l'émission de l'électron du centre vers la bande de conduction. Ce changement d'entropie peut être exprimé comme $\Delta S_n = \Delta S_{nd} + \Delta S_{nv}$, où ΔS_{nd} représente le changement d'entropie dû à la dégénérescence électronique et ΔS_{nv} exprime le changement d'entropie dû au changement vibrationnel de l'atome. La contribution électronique peut être exprimée en terme de deux facteurs de dégénérescence: g_0 est la dégénérescence du centre non occupé et g_1 est la dégénérescence du centre occupé par un électron. Ceci nous amène à écrire:

$$X_n = \left(\frac{g_0}{g_1}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_{nv}}{KT}\right) \quad (\text{A-5})$$

Les facteurs de dégénérescence ne sont pas très bien connus pour les impuretés profondes. En utilisant des facteurs associés aux niveaux peu profonds et avec un $\Delta S_{nv} \approx$ quelques K, X_n peut être facilement comprise entre 10 et 100.

L'équation (A-4) indique que ce qu'on détermine de la courbe d'Arrhenius est l'enthalpie avec un facteur pré-exponentiel $\sigma_{n,\text{eff}} v_n N_C$, avec $\sigma_{n,\text{eff}} = \sigma_n X_n$. En d'autres mots, la section efficace effective diffère de la réelle par X_n . Si de telles distinctions ne sont pas faites, alors la valeur de σ_n extraite sera sérieusement erronée. Des valeurs de $\sigma_{n,\text{eff}}$ 50 fois plus grandes que σ_n sont assez fréquentes ¹³².

Des complications additionnelles s'ajoutent lorsque σ_n dépend de la température.

Certaines sections efficaces suivent la relation suivante:

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left(\frac{E_b}{KT}\right) \quad (\text{A-6})$$

où σ_∞ est la section efficace lorsque $T \rightarrow \infty$. L'équation (A-4) devient alors,

$$e_n = \sigma_n X_n v_n N_c \exp\left(-\frac{\Delta H_n + E_b}{KT}\right) \quad (\text{A-7})$$

Dans ces conditions, la courbe d'Arrhenius ne donne correctement ni la section efficace ni le niveau énergétique du défaut. Si de plus, σ_n dépend du champ électrique d'autres erreurs sont introduites. Une bonne discussion de telles situations a été donnée par Lang et al ¹³². D'autres dérivations thermodynamiques ont été données par Thurmond ¹³³ et Van Vechten ¹³⁴.

Une autre approche non thermodynamique définit l'énergie du niveau $\Delta E_T = E_C - E_T$ comme dépendant de la température conformément à la relation $\Delta E_T = E_{T0} - \alpha T$. Le facteur de dégénérescence dans (A-5) est remplacé par g_n ¹³⁵. L'équation (A-1) devient :

$$e_n = \sigma_n X_n v_n N_c \exp\left(\frac{-\Delta E_{T0}}{KT}\right) \quad (\text{A-8})$$

où $X_n = g_n \exp(\alpha/K)$. On trouve l'énergie pour $T \rightarrow 0$ K et la section efficace est encore une fois $\sigma_n X_n$ malgré que X_n soit définie autrement.

BIBLIOGRAPHIE

1. LANNOO, M. et BOURGOIN, J. C. 1981. Point Defects in Semiconductors. Theoretical aspects (Berlin: Springer), Chap.4.
2. STURGE, M. D. 1962. Phys. Rev. **127**, 768.
3. BOURGOIN, J. C. et LANNOO, M. 1983. Point Defects in Semiconductors. Experimental aspects (Berlin: Springer), Chap.3.
4. LANNOO, M. et BOURGOIN, J. C. 1981. Point Defects in Semiconductors. Theoretical aspects (Berlin: Springer), Chap.5.
5. BOURGOIN, J. C. et LANNOO, M. 1983. Point Defects in Semiconductors. Experimental aspects (Berlin: Springer), Chap.4.
6. BOURGOIN, J. C. et LANNOO, M. 1983. Point Defects in Semiconductors. Experimental aspects (Berlin: Springer), Chap.2.
7. PONS, D. et BOURGOIN, J. C. 1985. J. Phys. **C18**, 3839.
8. BOURGOIN, J. C., VON BARDELEBEN, H. J. et STIEVENARD, D. 1987. PHYS. Status Solidi (a) **102**, 499.
9. LOUALICHE, S. NOUAILHAT, A., GUILLOT, G. et LANNOO, M. 1984. Phys. Rev. **B30**, 5822.
10. KOL'CHENKO, T. I. et LOMAKO, V. M. 1975. Sov. Phys. Semicond. **9**, 1153.
11. VITOVSKII, N. A., MASHOVETS, T. V., RYVKIN, S. M. et KHANSEVAROV, R. Yu. 1964. Sov. Phys.- Solid St. **5**, 2575.
12. KALMA, A. H. et BERGER, R. A. 1972. IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-19**, 209.
13. PEGLER, P.L., GRIMSHAW, J.A. et BANBURY, P.C. 1972. Radiat. Effects. **15**, 183.
14. THOMMEN, K. 1970. Radiat. Effects. **2**, 201.
15. STEIN, H. J. 1969. J. Appl. Phys. **40**, 5300.
16. DRESNER, J. 1974. J. Appl. Phys. **45**, 4118.

17. FRAMER, J. W. et LOOK, D. C. 1979. J. Appl. Phys. **50**, 2970.
18. AUKERMAN, L. W. et GRAFT, R. D. 1962. Phys. Rev. **127**, 1576.
19. ELSBY, E. N. et MEESE, J. M. 1974. IEEE NS-**21**, 14.
20. SMIRNOV, L. S., BOLOTOV, V. V. et VASIL'EV, A. V. 1979. Sov. Phys. Semicond. **13**, 845.
21. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., KONAKOVA, R. V. et LITOVCHENKO, V. G. 1984. Sov. Phys. Semicond. **18** (10), 1176.
22. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., KONAKOVA, R. V., LITOVCHENKO, V. G. et MAEVA, O. I. 1986. Sov. Phys. Semicond. **20** (9), 1028.
23. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., LITOVCHENKO, V. G. et MISHCHUK, O. N. 1989. Sov. Phys. Semicond. **23** (2), 129.
24. KHANNA, S. M., CARLONE, C., HALL, S. PARENTEAU, M. BELIVEAU, A., AKTIK, C. et GERDES Jr, J. W. 1991. IEEE NS **38**, 1145.
25. CARLONE, C., PARENTEAU, M., AKTIK, C., KHANNA, S. M., ROWELL, N. L. et GERDES Jr, J. W. 1991. Proc. 1st. Eur. Conf. on Rad. and its Effects on Components and Systems, P. 183.
26. PARENTEAU, M. CARLONE, C. et KHANNA, S. M. 1992. J. Appl. Phys. **71**, 3747.
27. GHAMLOUCH, H. 1992. Thèse de Maîtrise Sciences (M. Sci.). Université de Sherbrooke. Non publiée.
28. REJEB, C., JORIO, A., PARENTEAU, M., CARLONE, C. et KHANNA, S. M. 1993. J. Appl. Phys. **74** (4) 2310.
29. BOLOTOV, V. V., KOROTCHENKO, V.A., MAMONTOV, A. P., RZHANOV, A. V., SMIRNOV, L. S. et SHAIMEEV, S. S. 1980. Sov. Phys. Semicond. **C17**, 1405.
30. LANG, D. V. 1974. J. Appl. Phys. **45**, 3023.
31. GOLDSCHMIDT, V. M. 1929. Trans. Faraday Soc. **25**, 253.
32. BLAKEMORE, J. S. 1982. J. Appl. Phys. **53**, 123.

33. KITTEL, C. 1976. Introduction to Solid State Physics (John Willey & Sons, Inc.), 5e édition, P. 537.
34. STIEVENARD, D. 1982. Thèse 3e Cycle (Lille, France).
35. LANG, D. V. et HENRY, C. H. 1975. Phys. Rev. Lett. **35**, 1525.
HENRY, C. H. et LANG, D. V. 1977. Phys. Rev. **15**, 989.
36. MOTT, N. F. et MASSEY, H. S. 1949. Theory of Atomic Collision (Clarendon, Oxford).
37. HUANG, K. 1981. Scientia Sinica, **24**, 27.
38. RIDLEY, B. K. 1978. Sol. State Phys. **11**, 2323.
39. MARKHAM, J. J. 1959. Rev. Mod. Phys. **31**, 956.
40. HUANG, K. et RHYS, A. 1950. Proc. Roy. Soc. (London), **204A**, 406.
41. KOVARSHII, V. A. 1962. Sov. Phys. Sol. State, **4**, 1200.
42. LOOK, D. C. 1983. Semiconductors and Semimetals, Vol. **9**, édité par R. K. Willardson et A. C. Beer (Academic, New York), P. 156.
43. DEXTER, D. L. et SEITZ, F. 1952. Phys. Rev. **86**, 964.
44. KIREEV, P. 1975. La Physique des Semiconducteurs (MIR, Moscow).
45. CONWELL, E. et WEISSKOPF, V. F. 1950. Phys. Rev. **77**, 388.
46. LANNOO, M. et BOURGOIN, J. C. 1981. Point Defects in Semiconductors I, Theoretical Aspects (Springer Berlin, Heidelberg, New York), P. 53.
47. BOARDMAN, A. D. 1965. Proc. Phys. Soc. **85**, 141.
48. MASSEY, H. S. W. et BURHOP, E. H. S. 1969. Electronic and Ionic Impact Phenomena (Clarendon, Oxford).
49. SCHIFF, L. 1949. Quantum Mecanics (Mac Graw Hill, New York), 2e édition.
50. ERGINSOY, C. 1950. Phys. Rev. **79**, 1013.

51. BLAKEMORE, J. S. 1974. Solid State Physics (W. B. Saunders Company), P. 343.
52. SAH, C. T. 1967. Proc. IEEE, **55**, 654.
53. SMITH, R. A. 1968. Semiconductors (University, Cambridge).
54. FITCHEN, D. B., 1968. "Zero-phonon Transition" dans: Physics of Color Centres. Édité par W. B. Fowler (Academic, New York). P. 293.
55. NAM, S. B., LANGER, D. W., KINGSTON, D. L. et LUCIANO, M. J. 1977. Appl. Phys. Lett. **31**, 652.
56. MIRCEA-ROUSSEL, A. et MAKRAM-EBEID, S. 1981. Appl. Phys. Lett. **38**, 1007.
57. WILLIAMS, E. W. et BEBB, H. B. 1972. Semiconductors and Semimetals, vol. **8**. Édité par R. K. Willardson et A. C. Beer (Academic, New York), P. 321.
58. KAUFMANN, U. et SCHNEIDER, J. 1980. Advances in Solid State Physics. Vol. **20**. Édité par J. Treusch (Wiesbaden, Vieweg) P. 87.
59. BARRY BEBB, H. et WILLIAMS, E. W. 1972. Semiconductors and Semimetals. édité par R.K. Willardson et A. C. Beer (Academic, New York and London). Chap. 4.
60. PANKOVE, J. I. 1971. Optical Progress in Semiconductors. Édité par E. Clieffs (Prentice-Hall, New-Jersey), P. 160.
61. BLAKEMORE, J. S. 1962. Semiconductors Statistics (Pergamon, New York).
62. STILLMAN, G. E., WOLFE, C. M. et DIMMOCK, J.O. 1970. Vol. **33**. J. Phys. Chem. Solids (Pergamon: Great Britain). P. 1199.
63. VAN DER PAUW, L. J. 1974. Phil. Res. Rep. **13**, 1.
64. VAN DER PAUW, L. J. 1958. Phil. Tech. Rev. **20**, 220.
65. CHWANG, R., SMITH, B. J. et CORWELL, C. R. 1974. Solid-State Electron. **17**, 1217.
66. MILLER, G. L., LANG, D. V. et KIMERLING, L. C. 1977. Annual review Palo Alto, CA, **7**, 377.

67. LANG, D. V. 1974. J. Appl. Phys. **45**, 3014.
68. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., LITOVCHENKO, V. G. et MAEVA, O. I. 1984. Phys. Stat. Sol (a). **84**, 285.
69. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., KONAKOVA, R. V., FINEBERG, V. I. et SHAKHOVTSOV, V. I. 1983. Sov. Phys. Semicond. (a) **77**, K129.
70. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., KONAKOVA, R. V., LITOVCHENKO, V. G., SOLDATENKO, N. N. TKHORIK, Yu. A., FILATOV, M. Yu. et SHAKHOVTSOV, V. I. 1983. Sov. Phys. Semicond. **17** (7), 856.
71. BORKOVSKAYA, O. Yu., DMITRUK, N. L., KONAKOVA, R. V. et TKHORIK, Yu. A. 1978. Phys. Stat. Sol (a). **48**, K55.
72. BORKOVSKAYA, O. Yu., GRUSHA, S. A., DMITRUK, N. L., EVSTIGNEEV, A. M., KLEBANOVA, N. A., KONAKOVA, R. V., KRASIKO, A. N. ISMAILOV, K. A., SINISHCHUK, I. K. et LISOGORSKII, M. E. 1985. Sov. Phys. Tech. Phys. **30**, 1161.
73. GHAMLOUCH, H., AUBIN, M. CARLONE, C. et KHANNA, S. M. 1993. J. Appl. Phys. **74**, 4357.
74. WOLFE, C. M., STILLMAN, G. E. et LINDLEY, W. T. 1970. J. Appl. Phys. **41**, 3088.
75. BARDELEBEN, H. J. von et BOURGOIN, J. C. 1986. Phys. Rev. **B33**, 2890.
76. PONS, D., MOONEY, P. M. et BOURGOIN, J. C. 1980. J. Appl. Phys. **51**, 2038.
77. PONS, D. et BOURGOIN, J. C. 1981. Phys. Rev. Lett. **47**, 1293.
78. PONS, D. 1983. Physica **B116**, 388.
79. STIEVENARD, D., et BOURGOIN, J. C. 1986. Phys. Rev. **B33**, 8410.
80. DEBYE, P. et CONWELL, E. M. 1954. Phys. Rev. **93**, 693.
81. SZENTPALI, B. KOVACS, B., HUBER, D., KOURKOUTAS, C. D., EUTHYMIU, P. C. et ZARDAS, G. E. 1991. Solid State Communic. Vol. **80**. **5**, 321.

82. CHANDRA, A. WOOD, C. E. C., WOODARD, D. W. et EASTMAN, L. F. 1979. Solid State Electron. **22**, 645.
83. LEGEMS, M. 1985. Properties of III-V layers (E. H. C. PARKER), P.118.
84. HERRING, C. 1960. J. Appl. Phys. **31**, 1939.
85. FRISCH, H. L. F. et MORRISON, J. A. 1964. Ann. Phys. **26**, 181.
86. McKENNA, J. et FRISCH, H. L. 1965. Ann. Phys. **33**, 156.
87. JURETSCHKE, H. J., LANDAUER, R. et SWANSON, J. A. 1956. J. Appl. Phys. **27**, 838.
88. VORONKOV, V. V., VORONKOVA, G. I. et IGLITSYN, M. I. 1970. Sov. Phys. Semicond. **4**, 1949.
89. CRAWFORD, J. H. et CLELAND Jr, J. W. 1959. J. Appl. Phys. **30**, 1204.
90. GOSSICK, B. R. 1959. J. Appl. Phys. **30**, 1214.
91. BATE, R. T. et BEER, A. C. 1961. J. Appl. Phys. **32**, 800.
92. BATE, R. T., BELL, J.C. et BEER, A. C. 1961. J. Appl. Phys. **32**, 806.
93. PAVLOV, N. I. 1971. Sov. Phys. Semicond. **4**, 1644.
94. BEER, A. C. 1963. Galvanomagnetic Effects in Semiconductors (Academic, New York), P. 308.
95. BATE, R. T. 1968. Semiconductors and Semimetals, vol. **4**, édité par R. K. Willardson et A. C. Beer (Academic, New York), P.459.
96. COLMAN, D. et KENDALL, D. L. 1969. J. Appl. Phys. **40**, 4662.
97. WOLFE, C. M., STILLMAN, G. E., SPEARS, D. L., HILL, D. E. et WILLIAMS, V. F. 1973. Appl. Phys. Lett. **18**, 205. J. Appl. Phys. **44**, 732.
98. WOLFE, C. M., STILLMAN, G. E. et ROSSI, J. A. J. 1972. Electrochem. Soc. **119**, 250.

99. WOLFE, C. M. et STILLMAN, G. E. 1971. Appl. Phys. Lett. **18**, 205.
100. MARTIN, G. M., MITONNEAU, A. et MIRCEA, A. 1977. Electronics Letters **13**, 191.
101. KITAGAWARA, Y., NOTO, N., TAKAHASHI, T. et TAKENAKA, T. 1986. Appl. Phys. Lett. **48**, 1664.
102. AURET, F. D., LEITCH, A. W. R. et VERMAAK, J. S. 1977. J. Appl. Phys. **59**, 158.
103. BATTACHARYA, P. K., KU, J. W., OWEN, S. J. T., AEBI, V., COOPER III, C. B. et MOON, R. L. 1980. Appl. Phys. Lett. **36**, 304.
104. HACHIZUME, T., IKEDA, E., AKATSU, Y., OHNO, H. et HASEGAWA, H. 1984. Jap. J. Appl. Phys. **23**, L296.
105. SAMUELSON, L., OMLING, P., TITZE, H. et GRIMMEISS, H. G. 1981. J. Crys. Growth. **55**, 164.
106. MAGNO, R., SPENCER, M., GIESSENER, J. G. et WEBER, E. R. 1984. 13th Int. Conf. on Defects in Semiconductors. Édité par L. C. Kimmerling et J. M. Parsey Jr., (the Metallurgical Society of AIME), P. 981.
107. STIEVENARD, D., BOURGOIN, J. C. et PONS, D. 1983. Proc. 12th Int. Conf. on Defects in Semicond. P. 394.
108. WHITE, A. M., DEAN, P. J., ASHEN, D. J., MULLIN, J. B., WEBB, M., DAY, B. et GREENE, P. D. 1973. J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. **6**, L243.
109. ASHEN, D. J., DEAN, P. J., HURLE, D. T. J., MULLIN, J. B. et WHITE, A. M. 1975. J. Phys. & Chem. Solids, **36**, 1041.
110. OMLING, P., SILVEBERG, P. et SAMUELSON, L. 1988. Phys. Rev. **B38**, 3606.
111. NISSEN, M. K., VILLEMAIRES, A. et THEAWALT, M. L. W. 1991. Phys. Rev. Lett. **67**, 112.
112. STEIN, T. W., NISSEN, M. K. et THEAWALT, M. L. W. 1992. Proc. 22nd Int. Conf. Semicond. (Beijing, China).

113. MISRACHI, S. PEAKER, A. R. et HAMILTON, B. 1980. J. Phys. E: Sci. Instrum. **13**, 1055.
114. KRAMBROCK, K. et SPAETH, J.-M. 1992. Materials Science Forum. Vol. **83-87**, 887.
115. KAMINSKA, M., SKOWRONSKI, M. et KUSZKO, W. 1985. Phys. Rev. Lett. **55**, 2204.
116. BARAFF, G. A. 1990. Phys. Rev. **B41**, 9850.
117. DABROWSKI, J. et SCHEFFLER, M. 1988. Phys. Rev. Lett. **60**, 2183.
118. CHADI, D. J. et CHANG, K. J. 1988. Phys. Rev. Lett. **60**, 2187.
119. CALDAS, M. J., DABROWSKI, J., FAZZIO, A. et SCHEFFLER, M. 1990. Vol.1 , World Scientific (Singapore). Édité par E. M. Anastassakis et J. D. Joannopoulos. P. 469.
120. BARDELEBEN, H. J. von, STIEVENARD, D., DERESMES, D., HUBER, H. et BOURGOIN, J. C. 1986. Phys. Rev. **B34**, 7192.
121. MEYER, B. K., HOFFMANN, D. M., NIKLAS, J. R. et SPAETH, J.-M. 1987. Phys. Rev. **B36**, 1332.
122. HOFFMANN, D. M., MEYER, B. K., LOHSE, F. et SPAETH, J.-M. 1984. Phys. Rev. **B13**, 1187.
123. BARAFF, G. A. et SCHLÜTER, M. 1985. Phys. Rev. Lett. **55**, 2340.
BARAFF, G. A. et SCHLÜTER, M. 1987. Phys. Rev. **B55**, 6154.
124. FIGIELSKI, T. et WOSINSKI, T. 1987. Phys. Rev. **B36**, 1269.
125. FRANK, W. 1986. Proceedings of the Twelfth International Symposium on GaAs and Related Compounds. Édité par M. Fujimoto (Hilger: Bristol), P. 217.
126. TOYOZAWA, Y. 1958. Progr. Theor. Phys. **20**, 53.
127. TOYOZAWA, Y. 1962. Progr. Theor. Phys. **27**, 89.
128. HOPFIELD, J. J. 1964. Physics of Semiconductors. Proc. 7th Int. Conf. (Dunod, Paris et Academic, New York), P.725.

129. REIF, F. 1965. Fondamentals of Statical and Thermal Physics (McGraw-Hill, New York), P.161.
130. ENGSTRÖM, O. et ALM, A. 1978. Solid State Electron. **21**, 1571.
131. ENGSTRÖM, O. et ALM, A. 1983. J. Appl. Phys. **54**, 5240.
132. LANG, D. V., GRIMMEISS, H. G., MEIJER, E. et JAROS, M. 1980. Phys. Rev. **B22**, 3917.
133. THURMOND, C. D. 1975. J. Electrochem. Soc. **122**, 1133.
134. VECHTEN, J. A. van et THURMOND, C. D. 1976. Phys. Rev. **B14**, 3539.
135. MIRCEA, A., MITONNEAU, A. et VANNIMENUS, J. 1972. J. Physique **38**, L41.